ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

82. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 364 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969

Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 22. April 1933.

Seite

Carl Müller, Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1933) . . . 1

E. Lau und **J. Johannesson,** Die optischen Eigenschaften photographischer Schichten. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933) 37

L. Tisza, Zur Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1932) 48

Guntram Haft, Lichtausbeutemessungen im Natriumspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1933) 73

Hermann Sievogt, Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 16. Februar 1933) . . 92

Gerhard Just, Die Durchschlagfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1933) 119

W. Tschulanovsky, Die Feinstruktur des metastabilen $^2D_{5/2,\ 3/2}$-Terms des Stickstoffatoms. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1933) 134

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 29. April 1933.

Ettore Majorana, Über die Kerntheorie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933) 137

Seite

W. Heitler, Bemerkung über die Linienform bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1933) 146

Bruno Rossi, Über die Eigenschaften der durchdringenden Korpuskularstrahlung im Meeresniveau. Mit 16 Abbildungen. (Eingegang. am 24. Februar 1933) 151

F. J. Lauer, Spektroskopische Vorgänge in Explosionszonen von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 28. Februar 1933) . . 179

H. Hellmann, Zur Quantenmechanik der chemischen Valenz. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1933) 192

J. Obinata und **E. Schmid,** Über die Dehnung von Zinnkristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1933) 224

E. Orowan, Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933) 235

Raschco Zaycoff, Über die Beziehungen zwischen Feld und Materie. (Eingegangen am 17. Februar 1933) 267

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 8. Mai 1933.

G. Szivessy, A. Dierkesmann und **Cl. Münster,** Über die photographische Messung sehr schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1933) 279

R. Tomaschek und **O. Deutschbein,** Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand. I. Fremdstoffphosphore. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1933) 309

E. M. van Engers und **H. A. Kramers,** Zur Anwendung der Methode der Phasenintegrale auf das Wasserstoffmolekülion. (Eingegangen am 27. Dezember 1932) 328

F. Regler, Magnetismus und Kristallgitterstörungen. Röntgenographische Untersuchungen an α-Eisen. (Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1933) 337

Susanne M. Spies, Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Isolatoren im polarisierten Licht. Mit 26 Abbildungen. (Eingeg. am 1. Februar 1933) 355

W. Rudolph, Experimentelle Untersuchung von Gittergeistern. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Bonn.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933) 372

Seite

H. Benndorf, Über einen Plattenkondensator mit negativer Kapazität. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz. Nr. 87.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1933) 397

E. N. Gapon, Zur Theorie des Atomkerns. III. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Februar 1933) 404

Sisirendu Gupta, Beitrag zur Operatorentheorie der Diracschen Wellengleichung. (Eingegangen am 31. Januar 1933) 408

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 15. Mai 1933.

W. Wessel, Über den Elektronenspin und die Theorie des Neutrons. (Eingegangen am 28. Februar 1933) 415

G. Buss, Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. I. Apparatur und Absorption einiger Lösungsmittel und organischer Farbstoffe. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933) 445

O. Eichmann, Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. II. Absorption einiger organischer Flüssigkeiten unterhalb 2,7 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933) 461

W. Rogowski, Zur Theorie der Glimmentladung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1933) 473

A. I. Alichanow und **L. A. Arzimowitsch,** Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1933) 489

Tryggve Johansson, Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1933) . . 507

Wilhelm Klemm, Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. März 1933) . . 529

Alexander A. Rusterholz, Anomale Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933) 538

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 23. Mai 1933.

M. Born und **M. Blackman,** Über die Feinstruktur der Reststrahlen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Februar 1933) 551

Seite

Chr. Møller, Zur Theorie des Austauschproblems und des Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen. (Eingegangen am 3. März 1933) 559

W. Kluge und **E. Rupp,** Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933) 568

Weldon G. Brown und **Peter Pringsheim,** Über die Erregung von Resonanzserien in Na-Dampf durch Einstrahlung der *D*-Linien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. März 1933) 584

Herbert Harmsen, Versuche zur Isotopentrennung nach dem von G. Hertz angegebenen Verfahren. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933) 589

H. Lukanow und **W. Schütze,** Ein Massenspektrograph nach der Parabelmethode mit großer Linienschärfe. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933) 610

J. A. Elzin, Das Nachleuchten des Stickstoffs als Methode zur Kontrolle der Reinheit des zur Füllung der Glühlampen verwandten Gases. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1933) 620

F. Sauerwald und **H.-G. Sossinka,** Über Sprödigkeit, Plastizität und die Gleitelemente des α-Eisens. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1933) 634

Hans Betz, Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5- und Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1933) 644

Theodor Sexl, Zur wellenmechanischen Herleitung der Rutherfordformel. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1933) 650

Th. Neugebauer, Zur Theorie des Kerreffektes zweiatomiger Molekeln. (Eingegangen am 6. März 1933) 660

Alfred Schulze, Die Magnetostriktion. III. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1933) 674

J. Blaton, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien." (Eingegangen am 25. Februar 1933) 684

Seite

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 30. Mai 1933.

H. Schüler und **H. Westmeyer,** Zum Isotopenverschiebungseffekt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933) 685

R. v. Meibom und **E. Rupp,** Elektronenbeugung in weiten Winkeln. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933) 690

O. Scherzer, Zur Theorie der Gaskonzentration von Elektronenstrahlen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933) 697

M. Didlaukis, Über die Energieverteilung diffundierender langsamer Elektronen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1933) 709

Heinrich Kuhn und **Sven Arrhenius,** Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1933) 716

M. Kersten, Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. II. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1933) 723

E. Fermi und **E. Segrè,** Zur Theorie der Hyperfeinstruktur. (Eingegangen am 27. März 1933) 729

L. S. Ornstein, J. J. Went und **A. H. W. Aten jr.,** Abhängigkeit der Intensität der Ramanstreustrahlung von der anregenden Frequenz bei Quarz. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1933) 750

Anna Joffé und **A. Joffé,** Über den Photoeffekt in Cupritkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1933) 754

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach,** Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1933) 759

Peter Grassmann, Zum Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1933) 765

Peter Grassmann, Über die Breite der Ramanlinie des Benzols bei 992 cm^{-1}. (Eingegangen am 30. März 1933) 767

Weldon G. Brown, Intensitätsveränderungen in einigen Fluoreszenzserien von Natrium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1933) 768

J. Veldkamp, Einfluß des Gittertypus und der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. II. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933) 776

Seite

Herbert Jehle, Zur Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933) 785

Hans Jensen, Zur relativistischen Behandlung des Fermiatoms. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. März 1933) 794

Ernst Hippauf, Untersuchungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrische Überschlagsfestigkeit von Isolatoren. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1933) 803

F. Lüdi, Über den Mechanismus der Elektronenauslösung im Kathodenfleck einer Bogenentladung. [Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Aktiengesellschaft Brown-Boveri & Cie., Baden (Schweiz).] Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1933) 815

S. Valentiner und **G. Becker,** Bemerkung zu unserer Arbeit: „Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Cu-Mn-Legierungen". (Eingegangen am 26. April 1933) 833

P. H. Brodersen und **O. Zeising,** Nachtrag zu unserer Mitteilung: Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern. (Eingegangen am 14. April 1933) 834

H. Seemann, Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Siegbahn über „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer". (Eingegangen am 18. Februar 1933) 835

Autorenregister 836

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes.

Von **Carl Müller** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1933.)

Voruntersuchungen (Thermoelektrisches Differentialkalorimeter. Kontrollen der Kurlbaumschen Bolometermethode. Neues Kompensationsverfahren). Definitive Methode (Elektrisch geheizter, völlig schwarzer Empfänger in spiegelnder Halbkugel mit integrierendem Bolometer). Versuchsanordnung und Apparate (Gesamtaufbau. Strahler. Hauptdiaphragma. Empfänger. Meßschaltung). Durchführung der Meßreihen. Ergebnisse und Diskussion der Meßreihen (Tabelle 4. Wasserdampf- und Kohlensäureabsorption. Prüfung des Entfernungsgesetzes. Absorption der Platinmohrschichten. Veränderung der Wärmeübertragung zwischen Empfänger und Bolometer). Endergebnis und Fehlergrenzen. Zusammenfassung.

Die Bestimmung der Konstanten σ im Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz $S = \sigma T^4$ hat bis in die jüngste Zeit wegen der wichtigen Zusammenhänge, welche die strahlungstheoretische Forschung zu anderen fundamentalen Naturkonstanten aufgedeckt hat, das Ziel zahlreicher experimenteller Arbeiten und kritischer Übersichten gebildet, ohne daß eine für die theoretische Auswertung ausreichende Sicherheit über den wahrscheinlichsten Wert gewonnen wurde. Denn selbst die neueren Bestimmungen liegen teilweise noch mehr als 1% auseinander (vgl. die Schlußtabelle S. 33).

Auf Anregung von Herrn W. Nernst ist deshalb im Anschluß an seine umfassende kritische Stellungnahme zur Planckschen Strahlungsformel[1]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Neubestimmung der Konstanten σ mit dem Ziele ausgeführt worden, die bestehenden Fehlergrenzen möglichst einzuengen. Ein kurzer Bericht über diese Neubestimmung und den gefundenen σ-Wert ($5{,}77 \cdot 10^{-12}$) ist bereits in den Tätigkeitsberichten der Reichsanstalt[2]) sowie im Abschnitt: „Wärmestrahlung" des Handb. d. Experimentalphysik, Wien-Harms, Bd. 9, I. Teil, 444—447 gegeben worden. Infolge einer nach Abschluß der Arbeit erfolgten Erkrankung des Verfassers und unmittelbar nachfolgender Inanspruchnahme mit einer Reihe dringender Probleme konnte die nachstehende ausführliche Veröffentlichung erst jetzt zum Abschluß gebracht werden.

---

[1]) W. Nernst u. Th. Wulf, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 294, 1919.
[2]) ZS. f. Instrkde. **49**, 279, 1929.

Voruntersuchungen.

Für die in Angriff zu nehmende σ-Bestimmung wurde auf Anregung von Herrn Präsident Warburg zunächst eine verbesserte kalorimetrische Meßmethode ins Auge gefaßt. Die hierfür von mir ausgebildete Meßanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Sie stellt eine Abänderung des von Keene[1]) entwickelten Differentialkalorimeters dar. An Stelle der von Keene zugleich als Flüssigkeitsthermometer ausgebildeten großen Hohlraumempfänger, die von der Umgebung stark beeinflußt werden, dienen in Fig. 1 als Kalorimeter zwei in einem Thermostaten eingebaute kleine „schwarze Körper" $a\,1$ und $a\,2$ aus gut leitendem, außen poliertem Metall, deren Temperaturunterschied durch eine gemeinsame Thermosäule b gemessen wird. Die geradzahligen Lötstellen dieser Thermosäule sind in Bohrungen von $a\,1$ untergebracht, die ungeradzahligen Lötstellen in entsprechenden Bohrungen von $a\,2$. Im Gegensatz zu Keene ist jedes der beiden Kalorimeter $a\,1$ und $a\,2$ mit einer elektrischen Innenheizung c versehen. Diese Heizwicklungen c sind, um möglichst gleichartige örtliche Erwärmungen bei Einstrahlung und Stromheizung zu erzielen, als geschwärzte spiralige Widerstandswicklungen auf der kegeligen bestrahlten Empfängermitte untergebracht. Die Wärmeentwicklung in den durch Potentialdrähte abgegrenzten Zuleitungen bis zur Heizkegelfläche wird durch einen gleichartigen Kompensationsstrom im anderen Kalorimeter eliminiert. Zur Bestimmung von σ läßt man auf $a\,1$ durch ein ausgemessenes Diaphragma von bestimmtem Abstand einen schwarzen Körper von Goldschmelzpunkttemperatur strahlen, auf $a\,2$ einen Hohlraumstrahler von Zimmertemperatur oder 0^0 und gleicht die Verschiedenheit der Erwärmung beider Kalorimeter durch eine Zusatzheizung im Innern von $a\,2$ soweit aus, daß die Thermosäule keine Temperaturverschiebung der beiden Kalorimeter mehr gegeneinander anzeigt. Bauliche Unterschiede der Kalorimeter werden durch die gleichartige Beheizung und durch Vertauschung eliminiert.

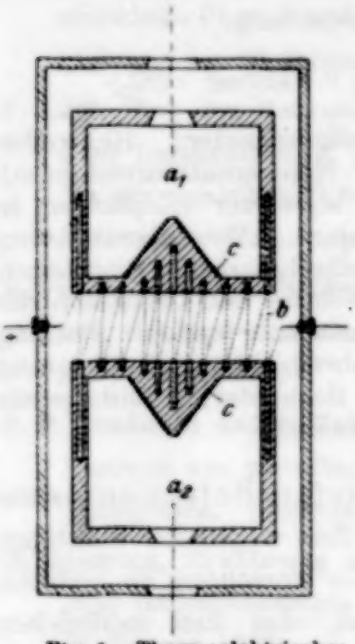


Fig. 1. Thermoelektrisches Differentialkalorimeter.

Die mit verschiedenen Modellen vorgenommenen Versuche, bei denen die Heizwicklungen zwecks hoher elektrischer Isolation und gleich-

[1]) M. Keene, Proc. Roy. Soc. London **88**, 49, 1913.

zeitiger guter Wärmeübertragung auf genuteten Kegeln von elektrolytisch oxydiertem Aluminium aufgewickelt waren, ergaben jedoch keine befriedigende Meßgenauigkeit, hauptsächlich weil die geringen Einstrahlungsenergien trotz der verringerten Wärmekapazitäten immer noch erhebliche Beobachtungszeiten erforderten.

Wesentlich günstigere Verhältnisse bezüglich schneller Temperatureinstellung bieten die von Kurlbaum, Ångström, Paschen, Gerlach und anderen gewählten dünnen Empfängerstreifen mit kompensierender Stromheizung. Doch bestehen zwischen den verschiedenen mit solchen geschwärzten Empfängerstreifen erhaltenen σ-Werten, insbesondere den Ergebnissen von Kurlbaum-Valentiner einerseits und Gerlach andererseits, erhebliche noch ungeklärte, die Meßgenauigkeit weit übersteigende Differenzen. (Mehr als 5%.) Von Paschen[1]), Gerlach[2]) ist die Ursache für Kurlbaum und Valentiners niedrige σ-Werte auf Grund theoretischer Überlegungen und ausgeführter Kontrollversuche in der methodischen Einwirkung ungleichmäßiger Empfängerfoliendicke sowie der Unzulässigkeit der Streifenabdeckung und der Beobachtung mittels erster Ausschläge gesehen worden. Kurlbaum und Valentiner[3]) haben dies bestreitend ihrerseits gegenüber der Gerlachschen Ablesungsart mittels Dauerausschlägen Bedenken wegen fälschender Aufheizung erhoben. Um hierüber Aufklärung zu gewinnen, wurden auf Wunsch von Präsident Warburg zunächst an älteren, in der Reichsanstalt vorhandenen Flächenbolometern von der Art der von Kurlbaum und Valentiner benutzten Type Vorversuche in Richtung der von Paschen und Gerlach geltend gemachten Einwände angestellt.

a) Es wurden zwei Flächenbolometer benutzt, die in einem mit Glasfenstern versehenen evakuierbaren Gefäß großer Wärmekapazität eingebaut waren und von einer konstant belasteten Glühlampe bestrahlt werden konnten. Bei dem einen Bolometer ergänzten sich die beiden dicht hintereinander stehenden Streifensysteme analog wie bei Kurlbaum zu einer geschlossenen Fläche, bei dem anderen waren die Streifensysteme in genaue Deckung hintereinander gestellt. so daß Lücken blieben und von der Strahlung nur das vordere Streifengitter, vom Strom jedoch beide Gitter erwärmt wurden. Anordnung und Stromverhältnisse sowie Strahlungsintensität waren denen von Kurlbaum möglichst angenähert. Es wurde zunächst

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **38**, 30, 1912.
[2]) W. Gerlach, ebenda (4) **38**, 1, 1912.
[3]) S. Valentiner, ebenda (4) **39**, 439, 1912; **41**, 1056, 1913; F. Kurlbaum u. S. Valentiner, ebenda **41**, 1059, 1913.

mittels der Kurlbaumschen Methode des ersten Ausschlages die Abhängigkeit der Strahlungsangaben von dem das Bolometer umgebenden Gas untersucht, indem das Bolometergehäuse mit trockener Luft, Wasserstoff von Atmosphärendruck, Luft von 0,5 mm Hg gefüllt wurde. Die starke Veränderung der Abkühlungsverhältnisse ergab, wie zu erwarten, im Falle der Wasserstoffüllung gegenüber Luft eine starke Verkleinerung der ersten Ausschläge; aber die erforderlichen Äquivalentströme differierten bei allen Gasfüllungen und bei beiden Bolometeranordnungen nicht mehr als 1,5% (Versuchsgenauigkeit 1%). Es ist, wie dies schon von F. Paschen vermutet wurde[1]), also nicht wahrscheinlich, daß die geringe gegenseitige seitliche Abdeckung der Bolometer in Luft bei den Kurlbaumschen Messungen *wesentliche* Fehler verursacht hat.

b) Weitere Kontrollen betrafen die Möglichkeit falscher Strahlung durch Reflexionen im Bolometergehäuse, insbesondere am Bolometerrahmen, sowie den Einfluß der Streifenenden. Einsetzen weiterer Blenden, welche den aus Schiefer bestehenden Bolometerrahmen nahezu abdeckten, ergaben keine Änderung. Dagegen bewirkte Abdecken der Streifenenden um je 1,8 mm, d. h. um rund $^1/_{20}$ der Streifenlänge, einen Fehler von 5% in dem erwarteten Sinne, daß sich ein zu großer Äquivalentstrom ergab. Die von Kurlbaum und Valentiner angewandte Nichtabschützung der Streifenenden, die freilich die wirksame abgeätzte Streifenlänge nicht sehr sicher bestimmen läßt, ist also notwendig.

c) Bei der Kurlbaumschen Stromverstärkung stellt sich ein ausreichend stationärer Zustand erst nach erheblicher Zeit ein, so daß man diesen m Hinblick auf den stets vorhandenen Bolometergang nicht abwarten kann. Die von Kurlbaum angewandte Methode des ersten Ausschlages enthält aber, wie von Gerlach[2]) insbesondere begründet, gewisse Unsicherheiten.

Um hierüber ein Urteil zu gewinnen, wurde eine *neue Kompensationsmethode* für Kurlbaums Brückenanordnung ausgearbeitet, die gleichzeitig von den Gegeneinwänden gegen Gerlachs Dauerausschläge frei ist. Die neue Methode besteht darin, daß bei ausgeglichener Bolometerbrücke das Einschalten der Bestrahlung mit gleichzeitiger äquivalenter Stromabschwächung von solchem Betrage verbunden wird, daß Bolometererwärmung und Brückenverhältnis unverändert bleiben, das Galvanometer also in Ruhe bleibt. Wegen des dauernd stationären Zustandes liefert diese Vergleichsart schon nach 5 bis 8 Sekunden einwandfreie Einstellungen, was

[1]) F. Paschen, l. c. S. 37.
[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **41**, 99, 1913.

bei dem unvermeidlichen Bolometergang der Kurlbaumschen Anordnung ein besonderer Vorzug ist.

Bezeichnet w den Widerstand des bestrahlten Bolometerzweiges, J_1 den Bolometerstrom bei Bestrahlung, J_2 den Bolometerstrom ohne Bestrahlung, so ist die Beziehung zwischen der zugestrahlten Energie S und der äquivalenten Differenz der Stromheizungen bei dieser neuen Methode gegeben durch die Gleichung:

$$S = (J_2^2 - J_1^2)\, w \cdot C$$

gegenüber

$$S = (J_2^2\, w_2 - J_1^2\, w_1)\, C \cdot \frac{J_2}{J_1}$$

bei der Kurlbaumschen Methode.

Eingehende Versuchsreihen ergaben, daß die beiden Methoden bei der benutzten Versuchsanordnung mit verschiedenen Gasfüllungen zwar Unterschiede im Sinne der Gerlachschen Einwände lieferten, diese jedoch 1,5% nicht überschritten.

Definitive Methode.

Hemmend in der Verfeinerung der Meßgenauigkeit hatte sich bei den nicht idealen Temperaturverhältnissen der Laboratorienräume vor allem der Temperaturgang der Kurlbaumschen Brückenanordnung erwiesen, bei der ja nur ein Zweig aus temperaturempfindlichem Material gebildet ist.

Für die definitive Methode erschien es deshalb am erfolgversprechendsten, auf dem hiervon freieren, auch prinzipiell vorteilhafteren Meßstreifenprinzip nach Paschen aufzubauen, bei dem die Verhältnisse durch die umfassenden Bestimmungen Gerlachs u. a. schon weitgehend geklärt waren, und das Hauptgewicht darauf zu legen, die restlichen Unsicherheits- und Korrektionsfaktoren dieser grundlegenden Untersuchungen von vornherein soweit als möglich auszuschalten.

Bei der auf das Ångströmsche Pyrheliometer zurückgehenden elektrischen Kompensation nach Paschen[1]) läßt man bekanntlich durch ein Diaphragma von bekannter Fläche F_1 zwei schwarze Körper von den bekannten Temperaturen $T_1 T_2$ abwechselnd auf eine beiderseits geschwärzte dünne Metallfolie von der Größe F_2 und dem Widerstand w erwärmend strahlen, die als Empfänger im Abstand R von F_1 steht. Die Temperaturerhöhung der Empfängerfolie F_2 wird, um Fehler aus ungleichmäßiger Streifendicke auszuschalten, *integrierend* durch eine hinter der Folien-

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **38**. 30, 1912.

rückseite stehende *Thermosäule* gemessen. Nach Wegnahme der Bestrahlung und Nullpunktskontrollen wird dem Empfängerstreifen eine gleichgroße Erwärmung durch einen ihn durchfließenden, genau gemessenen Strom erteilt. Aus der Gleichsetzung der beiden Energiemengen ergibt sich dann als Wert der Konstanten

$$\sigma = \frac{J^2 w \cdot \pi}{(T_1^4 - T_2^4) \cdot \frac{F_1 \cdot F_2}{R^2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \gamma} \tag{1}$$

bzw. wenn die elektrische Energie im Empfänger durch Messung von Strom I und Spannung E gemessen wird und als strahlendes Diaphragma (F_1) ein solches von Kreisform vom Radius r benutzt wird:

$$\sigma = \frac{J \cdot E}{(T_1^4 - T_2^4) \cdot \frac{r^2 \cdot F_2}{R^2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \gamma}. \tag{2}$$

Hierin ist α ein durch unvollkommene Strahler- und Empfängerschwärze bedingter Korrektionsfaktor, β die erforderliche Korrektion wegen Absorption und Beugung im Strahlengang zwischen Strahler und Empfänger. γ endlich ist ein kleiner Korrektionsfaktor, der aus dem Umstand folgt, daß nicht alle Flächenteile von $F_1 F_2$ senkrecht gegeneinander strahlen[1]).

Gerlach[2]) fand nach dieser Meßmethode in mehreren sorgfältigen Untersuchungen mit Strahlertemperaturen zwischen 20 und 450° C Werte von 5,90 bis $5{,}80 \cdot 10^{-12}$ Watt $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ grad^{-4}. Nach demselben Grundprinzip haben später Coblentz und Emerson sowie Kussmann weitere σ-Bestimmungen durchgeführt. Coblentz und Emerson[3]), die ebenfalls eine Thermosäule als integrierendes Anzeigegerät benutzten, jedoch bei der Stromheizung mit andersartiger Potentialabtastung arbeiteten, erhielten bei Strahlertemperaturen von etwa 1000° C einen σ-Wert von $5{,}72_2 \cdot 10^{-12}$ Watt $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ grad^{-4}.

A. Kussmann[4]) maß die Empfängererwärmung durch ein Radiomikrometer. Er fand für $\sigma = 5{,}79_5 \cdot 10^{-12}$. Einer von M. Kahanowicz[5])

[1]) Vgl. W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **38**, 2, 1912; W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **12**, 521, 1916; A. Kussmann, ZS. f. Phys **15**, 66, 1924.

[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1, 1912; **50**, 259, 1916; ZS. f. Phys. **2**, 81, 1920.

[3]) W. W. Coblentz u. W. B. Emerson, Bull. Bur. of Stand. **12**, 503, 1916; **15**, 529, 1920.

[4]) A. Kussmann, ZS. f. Phys. **25**, 58, 1924.

[5]) M. Kahanowicz, Cim. **13**, 142, 1917; Rend. Atti. d. Lincei (5) **26**, 439, 1917; **28**, 73, 1919.

durchgeführten weiteren Gruppe von thermoelektrischen σ-Bestimmungen, welche $\sigma = 5{,}61^{-12}_{10}$ lieferte, dürfte geringere Meßgenauigkeit zuzumessen sein[1]). Man sieht aber, daß auch die Differenzen der übrigen drei sehr sorgfältigen Arbeiten noch immer sehr erheblich sind.

Überprüft man die einzelnen, den Genauigkeitswert von σ beeinträchtigenden Meßfaktoren an Hand der von Gerlach, Coblentz und Emerson, Kussmann gegebenen Fehlergrenzen und Korrektionsangaben, sowie der von anderer Seite erhobenen Einwände, so kommt man zu folgendem Bild:

Von den nach Formel (1) und (2) in das σ-Resultat eingehenden Größen sind es insbesondere drei Unsicherheitsfaktoren, die eine unerwünscht hohe Fehlerspanne bedingen:

1. Die aus den kleinen Abmessungen der Empfängerfolien entspringende Schwierigkeit, für die Bestrahlung und elektrische Kompensation deren genaue wirksame Fläche (Breite und Länge) festzustellen.

2. Die Ermittlung der genauen Schwärzungskorrektion des Empfängers, die im Gesamtbetrag einen erheblichen Anteil ausmacht (bei Gerlach 1 bis 2%, bei Kussmann 2,5 bis 3,2%).

3. Der Korrektionseinfluß eventueller Absorptionen im Strahlengang durch Wasserdampf und Kohlensäure usw. und durch Beugung.

Als hauptsächliche weitere Fehlerquellen kommen hinzu:

4. die Temperaturunsicherheit in T_1, die insbesondere bei Benutzung anderweitig geeichter Thermoelemente merklich sein kann (und beispielsweise bei Kussmann etwa $\pm$ 0,8% in σ ausmacht), sowie

5. die von Valentiner betonte, von Gerlach allerdings zurückgewiesene Möglichkeit, daß die Messung mit Hilfe von Dauerausschlägen fälschende Erwärmungen von Luftschichten usw. zur Folge haben könnte.

Bei der vorliegenden Neubestimmung der Konstanten σ ist eine grundsätzliche Einengung und möglichste Ausschaltung dieser Fehlerquellen durch folgende methodische Verbesserungen erstrebt worden, über die hier vorerst das Prinzipielle vorausgeschickt sei.

Zu 1. Als Empfängerfolie wurde a) statt des schmalen Streifens, den die vorgenannten Autoren Gerlach, Coblentz wegen ihrer Thermosäulenindikatoren benutzt hatten, eine nahezu quadratische Folie von etwa 20 mm Länge und Breite in Kombination mit einem Flächenbolometer benutzt. Dies Bolometer konnte in seinem Abstand von der Folie erheblich variiert werden, um die Wärmeübertragung (von der Folie zum Bolometer) durch Konvektionsströme und bzw. durch Strahlung in sehr verschiedenem

[1]) Vgl. W. Gerlach, ZS. f. Phys. **2**, 79, 1920.

Maße ändern zu können. Gegenüber dem von Kussmann verwandten Radiomikrometer gibt ein solches Flächenbolometer einen wesentlich günstigeren meßtechnischen Nutzeffekt.

b) Als Material für die Empfängerfolie wurden statt der üblichen, in der Gleichmäßigkeit begrenzten Walzfolien aus Manganin usw., sehr dünne *galvanisch* hergestellte Folien von 0,6 bis 1,5 μ Dicke aus verschieden gut leitenden Materialien verwendet, weil bei solchen galvanischen Schichten eine außerordentliche Gleichmäßigkeit an und für sich gewährleistet ist und damit die von Paschen aufgedeckte Fehlermöglichkeit weitgehend verringert ist.

c) Mit den üblichen Befestigungsmethoden durch Anlöten der Streifen an starke Zuleitungen oder durch Einklemmen in solche bzw. durch Anlöten dünner Potentialdrähte ist bei so breiten Streifen eine sichere *Längenbegrenzung* auf weniger als $^1/_{100}$ mm, wie sie eine Streifenausmessung auf weniger als $1\,^0/_{00}$ Flächengenauigkeit verlangt, verständlicherweise schwer erzielbar. Bei der vorliegenden Arbeit wurde diese Schwierigkeit, wie später näher beschrieben werden wird, dadurch umgangen, daß an den Längsseiten des Folienempfängers auf galvanischem Wege präzis begrenzte metallische Verstärkungen erzeugt wurden.

d) *Die seitliche* Streifenbegrenzung erfolgte unter Abdeckung der Seitenränder, die beim Schneiden, Platinieren, Ausspannen unvermeidliche kleine Unregelmäßigkeiten erhalten, nach dem Vorgang von Gerlach durch geschliffene polierte Silberblenden. Diese seitlichen Silberblenden waren jedoch nicht wie bei Gerlach, Coblentz und Emerson parallel zur Empfängerfläche gelegt, sondern schräg dazu so gestellt, daß sie die vom Strahler her sie treffende Strahlung in geschwärzte Hohlkehlen von starken Kupferblenden warfen, wo sie absorbiert wurden. Diese (in der schematischen Fig. 12 angedeutete) Anordnung ergibt zur *Fehlerquelle 2* (Unsicherheit der Schwärzungskorrektion) den wichtigen Vorteil und grundsätzlichen Fortschritt gegenüber den früheren Antoren, daß der Streifenempfänger zwecks vollkommener künstlicher Schwärzung in eine spiegelnde Halbkugel ohne Gefahr für falsche Strahlung eingesetzt werden kann und auf diese Weise die nachträglich schwierig zu bestimmende erhebliche Schwärzungskorrektion von Anfang an ausgeschaltet wird.

Die Korrektionsgröße zu 3 (fälschende Absorptionen im Strahlengang) wurde, nachdem Absorptionsbestimmungen nicht volle Sicherheit geliefert hatten, bei den endgültigen Messungen nach dem Vorgang von Mendenhall und Forsythe[1]) durch Spülung der Apparatur mit sorg-

[1]) C. Mendenhall u. W. E. Forsythe, Phys. Rev. (2) **4**, 66, 1914.

fältig gereinigtem Stickstoff ausgeschaltet. Gewähr gegen unzulässige Beugungseinflüsse wurde durch Kontrollmessungen mit verschieden großen strahlenden Diaphragmen erzielt.

Weitgehende Einengungen der *Fehlergrenzen zu* 4 (aus Unsicherheiten der Strahlertemperatur) wurden durch wiederholte unmittelbare Schmelzpunkteichungen des benutzten Strahlers gesichert. Fehlermöglichkeiten gemäß *Punkt* 5 aus ersten Ausschlägen bzw. Dauerausschlägen wurden ebenso wie Verschiebungen der Strahlertemperatur und Bolometereinstellung weitgehend mittels des auf S. 4 u. 5 entwickelten neuen Kompensationsverfahrens ausgeschaltet, bei dem durch unmittelbaren Ersatz der Strahlungsheizung durch Stromheizung dauernd ein stationärer Zustand aufrechterhalten wird und sehr rasche einwandfreie Ablesungen möglich sind.

Versuchsanordnung und Apparate.

Die nach den vorstehenden Gesichtspunkten entwickelte Versuchsanordnung ist in den Fig. 2 bis 19 dargestellt. Fig. 2 zeigt den Gesamtaufbau im Längsschnitt, Fig. 3 die Strahlenklappe in Vorderansicht, Fig. 4 das

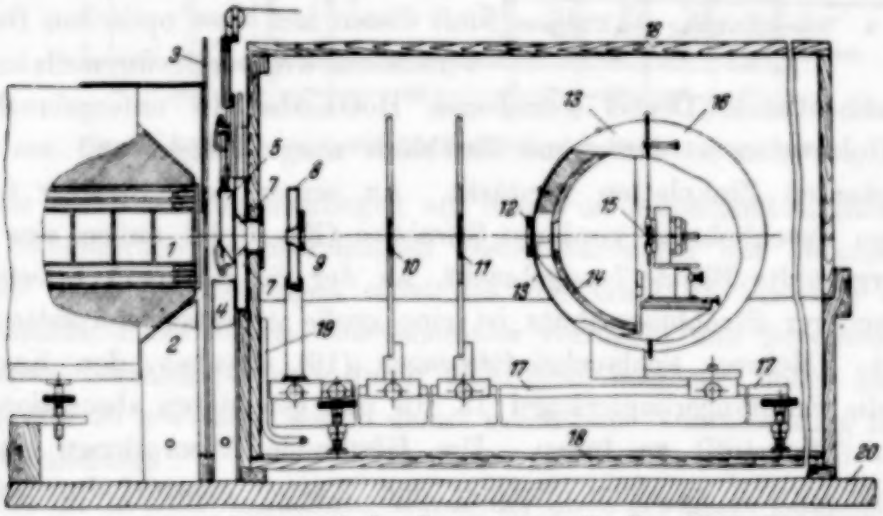


Fig. 2. Längsschnitt durch den Gesamtaufbau für die σ-Bestimmung.

Strahlerheizrohr im Längsschnitt. Die Fig. 5 bis 16 erläutern den Empfängeraufbau in verschiedenen Stadien und Ansichten. Fig. 17 zeigt die benutzte Meßschaltung.

a) Gesamtaufbau (Fig. 2). 1 ist ein auf Goldschmelzpunktstemperatur ($T_1 = 1336{,}2^0$ abs.) elektrisch erhitzter großer Lummer-Kurlbaum-Strahler, der durch Justierschrauben allseitig ausgerichtet werden kann; 8 das von seiner Strahlung ausgefüllte Meßdiaphragma. 5 ist eine wassergekühlte, geschwärzte Klappe, die, wenn herabgelassen, zusammen mit dem anschließenden konischen wassergekühlten Trichterteil 7 den strahlenden

Vergleichskörper von Zimmertemperatur T_2 bildet. Ihre Temperatur wird durch ein Durchflußthermometer 6 (Fig. 3) gemessen. 15 ist die Empfängerfolie, deren Herstellung und Montierung später an Hand der Nebenzeichnungen 5 bis 16 eingehend beschrieben werden wird. Sie ist zwecks optischer völliger Schwärzung im Mittelpunkt einer zentraldurchbohrten spiegelnden Halbkugel 14 angebracht und mit dieser zum Schutz gegen Luftströmungen und fremde Streustrahlung von einer geteilten durchbohrten Kupferhalbkugel 13, 16 eingehüllt. 10, 11 sind geschwärzte, berußte Zwischenblenden mit scharfkantigen konischen Ausschnitten. Der Empfänger 15, die Halbkugel 14 und Kupferhülle 13, 16, sowie die Blenden 10, 11 und das Hauptdiaphragma 8 sind in justierbaren Schlittenstativen befestigt und können mit diesen auf einer optischen Bank 17 verschoben werden, die ihrerseits in einem mit abhebbarem Deckel versehenen Holzkasten 18 untergebracht ist. Der Holzkasten ist innen mit Zinkblech ausgeschlagen und am Boden mit starken Zinkplatten verstärkt. An seiner dem Strahler 1 zugekehrten durchbohrten vorderen Stirnseite (Fig. 2) ist außen eine große wassergekühlte Blende 7 angebracht, an der die Klappe 5 befestigt ist. Als weiterer Strahlungsschutz ist eine große Asbestschieferplatte 3 eingefügt. Mehrere Schlaucheinführungen (19) erlauben, den Kasten 18 und die Empfängerkupferkugel 13, 16 mit gereinigten absorptionsfreien Gasen (Stickstoff) zu füllen. Um fälschende Absorptionen auch im Zwischenbereich zwischen Strahler und Kasten auszuschalten, sind in diesem Zwischenraum zwei mit Drahtgaze abgedeckte Kästen 2, 4 angeordnet, in die ebenfalls gereinigter Stickstoff eingeleitet wird. Es bildet sich dann im ganzen Zwischenraum ein Schleier von gereinigtem Stickstoff aus, der allmählich auch das Innere des Strahlers erfüllt, ohne daß dabei Schwankungen des Stickstoffstromes unerwünschte merkliche Temperaturbeeinflussungen des Strahlers zur Folge haben[1]). Die ganze Versuchsanord-

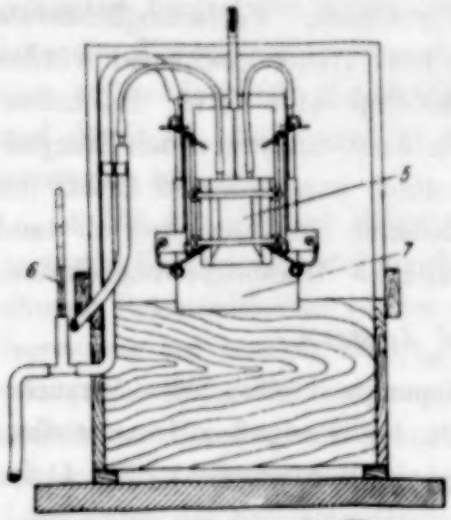


Fig. 3. Wasserkühlung der Klappenanordnung (Strahlerseite).

[1]) Ein den Strahler mitumfassender, vollkommen dichter Gehäuseeinbau in der Art, wie ihn Coblentz mit ziemlich engen Abmessungen verwandt hat, erschien nicht vorteilhaft, da ein solcher die Zugänglichkeit erschwert und vor allem infolge der engen radialen Abmessungen fälschende Streustrahlungen befürchten läßt.

nung ist auf einer starken einheitlichen Schieferplatte 20 aufgebaut, auf der der Empfängerkasten 18 für den Fall notwendiger Reparaturen mittels Anschlägen jederzeit wieder in seine genaue Lage gebracht werden kann.

b) Strahler. Für den Entschluß, einen auf Goldschmelzpunktstemperatur geheizten Lummer-Kurlbaum-Strahler als schwarzen Körper von der Temperatur T_1 zu verwenden, waren hauptsächlich zwei Gesichtspunkte maßgebend. Einmal erschien es zweckmäßig, die im Bereich von 100 bis 450° C sorgfältig durchgeführten Messungen Gerlachs durch Versuche bei einer wesentlich höheren, aber noch gasthermometrisch sicher fixierten Strahlertemperatur T_1 zu ergänzen. Der Goldschmelzpunkt war hierfür besonders geeignet, weil von der in der Reichsanstalt durchgeführten Bestimmung der Strahlungskonstanten c_2 her ein genau untersuchter großer Strahler nach Lummer-Kurlbaum von besonders guter Ausgeglichenheit und günstigem Öffnungsverhältnis (vollkommener Strahlungsschwärze) zur Verfügung stand[1]). Außerdem mußte berücksichtigt werden,

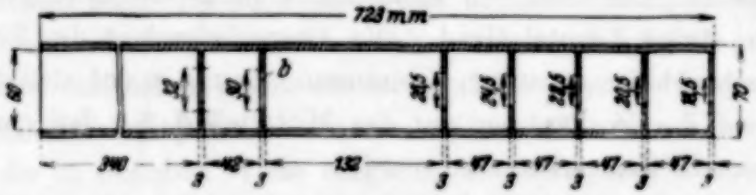


Fig. 4. Längsschnitt durch das Innenrohr des Hohlraumstrahlers.

daß für die Strahlungsmessungen auf dem von magnetischen Störungen und Bodenunruhe beeinträchtigten Gebäudekomplex der Reichsanstalt für die Strahlungsmessungen nicht das von Gerlach benutzte extrem empfindliche Paschensche Galvanometer verfügbar und benutzbar war. Verstärkte Strahlungsenergie durch Wahl einer möglichst hohen Strahlertemperatur zu gewinnen, wurde damit wesentliche Voraussetzung für eine Meßverfeinerung.

Für die neue Untersuchung wurde der oben erwähnte Lummer-Kurlbaum-Strahler mit einem neuen inneren Heizrohr von gleichen Dimensionen wie früher ausgerüstet, das außen mit zylindrischer Platinheizfolie von 0,018 mm Stärke überzogen war und innen in üblicher Weise mit Eisenoxyd und Chromoxyd geschwärzt wurde. Die Kammerabmessungen des Innenrohres sind aus der Längsschnittzeichnung Fig. 4 ersichtlich. Die Öffnung der innersten Kammer, welche den eigentlichen schwarzen Körper bildet, beträgt nur 5,5% gegenüber 11,7% bei dem ursprünglichen Lummer-Kurlbaum-Modell. Der an die Mittelwand anschließende hintere Teil,

[1]) E. Warburg u. C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **48**, 412, 1915.

durch den das Thermoelement herausgeführt wird, war durch lose Zwischenscheiben aus Marquardtscher Masse so unterteilt und abgeschirmt, daß die Temperaturunterschiede in der innersten Kammer in axialer Richtung 0,8° und in radialer Richtung 1,4° nicht überschritten. Bei einigen Kontrollmessungen wurde, um eine noch bessere radiale Temperaturausgeglichenheit zu erzielen, die strahlende Mittelwand noch besonders *zentral* von rückwärts her durch eine zusätzliche Platinbandheizung erwärmt. Die Temperatureinstellung auf Goldschmelzpunktstemperatur geschah durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen an der Mittelwand des Strahlers vorn anliegende Lötstelle von einem analog der Mittelwand geschwärzten Röhrchen aus Marquardtscher Masse umgeben war. Die Nebenlötstellen befanden sich isoliert in schmelzendem Eis. Die dem Goldschmelzpunkt entsprechende Thermokraft wurde unmittelbar im Strahler durch Goldschmelzpunkte nach der Drahtmethode periodisch mittels eines geeichten Kompensationsapparats bestimmt und eingestellt. Die Differenzen der einzelnen Goldschmelzpunktbestimmungen betrugen, wie üblich, einige Zehntel Grad. Die Ausgeglichenheit des Strahlers war infolge der gewählten günstigen Kammeranordnung so gut, daß das Thermoelement und die Vorkammer auf der Mittelwand nur bei ganz raschem Anheizen kurze Zeit erkennbar wurde.

Der erforderliche Heizstrom betrug etwa 105 Amp. Er wurde in feiner Nebenschlußregelung entweder als Gleichstrom einer großen 20 Volt-Batterie der Reichsanstalt entnommen oder als Wechselstrom von einem durch Akkumulatoren gespeisten Maschinenaggregat geliefert.

c) Strahlendes Hauptdiaphragma. Für das strahlende Hauptdiaphragma waren bei dem vorliegenden Aufbau *maximal* Blendenöffnungen von etwa 12 mm Durchmesser zulässig, wenn eine Empfängerfolie von etwa $20 \times 20\,\text{mm}^2$ Größe bei Abständen von etwa 900 mm lediglich gleichmäßig temperierte Strahlung aus der innersten Strahlerkammer erhalten sollte. Um die zulässige *kleinste* Diaphragmenöffnung festzustellen, wurden zunächst Vorprüfungen des Entfernungsgesetzes mit 6-, 9-, 12 mm-Diaphragmen für Goldschmelzpunktstrahlung durchgeführt. Als Empfänger diente hierbei die gleiche Bolometeranordnung, die in der früheren Arbeit von Warburg und Müller bei der Temperaturbestimmung nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz benutzt war[1]), weil deren direkt bestrahltes kleines Bolometer höhere Empfindlichkeit und zugleich größere Abstandsvariationen (zwischen 480 und 880 mm) ermöglichte. Kompensations-

[1]) E. Warburg u. C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **48**, 415, 1915.

messungen nach Warburg-Leithäuser[1]) und Kontrollen durch Sektorenschwächung lieferten bei allen Abständen bis auf weniger als $1‰$ gleiche Resultate. Es ergab sich unabhängig davon, ob an der Strahlermittelwand die kleinen radialen Temperaturunterschiede durch zentrale Zusatzheizung weiter ausgeglichen wurden, für das 6 mm-Diaphragma ein um mehr als 1% stärkerer Intensitätsabfall als mit dem 12 mm-Diaphragma, während zwischen dem 12- und 9 mm-Diaphragma nur noch kleine, die Meßgenauigkeiten nicht übersteigende Differenzen auftraten. Dies Ergebnis steht im Einklang mit den früher bei der radiometrischen Temperaturbestimmung für ein 5 mm-Diaphragma gegenüber einem 10 mm-Diaphragma gefundenen niedrigeren c_2-Werten[2]). Wie weit diese Abweichung auf Beugungseffekte[3]) oder auf verstärkte Streustrahlung an dem bei kleineren Öffnungen stärker ins Gewicht fallenden Diaphragmenrand zurückzuführen war, der naturgemäß niemals ideal scharf ist, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es erschien jedenfalls ratsam, von zu kleinen Öffnungen, wie sie Coblentz und Emerson sogar bis zu 2 mm herab benutzt haben, abzusehen. Für die definitiven Messungen wurden daher zwecks möglichst genauer Ausmessung bzw. Sicherheit gegen Justierungsfehler zwei Hauptdiaphragmen I und II von einem mittleren Durchmesser (I = 9,972 mm, II = 10,031 mm) benutzt, die in üblicher Weise sorgfältig konisch geschliffen und in viereckige 100×100 mm^2 große Doppelblenden eingelötet waren. Sie waren zur Verhütung von reflektierter Streustrahlung sorgfältig unter Freilassung der Diaphragmenkante geschwärzt und in zahlreichen Durchmessern wiederholt im präzisionsmechanischen Laboratorium bzw. im Strahlungslaboratorium der Reichsanstalt mit einem geeichten Zeissschen Meßmikroskop[4]) von mehreren Beobachtern ausgemessen worden. Die in Rechnung gesetzte Abweichung von der Kreisform betrug bei I $1‰$, bei II $1{,}3‰$. Verschiedentlich wurde unmittelbar hinter dem Konus dieser Diaphragmen 8 gemäß Fig. 2 nach dem Empfänger zu noch ein zweiter Diaphragmenkonus 9 von wenig größerer Weite vorschlagbar angebracht, um etwa von anderer Richtung her kommende Streustrahlung mit Sicherheit

---

[1]) E. Warburg u. G. Leithäuser, ZS. f. Instrkde. **30**, 119, 1910.

[2]) E. Warburg u. C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **48**, 424, 1915.

[3]) Wenn das Hauptdiaphragma von einer gleichmäßig temperierten Halbkugel her durchstrahlt wäre, würden Abbeugungen selbstverständlich herausfallen. Bei einem in etwas größerem Abstand stehenden Lummer-Kurlbaum-Strahler ist aber der von gleichmäßiger Strahlung erfüllte Raumwinkel nur eng.

[4]) Für die Ausmessung von Diaphragmen bin ich unter anderen Herrn Prof. Göpel und Herrn Dr. Werner, für die Eichung des Meßmikroskops Herrn Dr. Langbein warm verbunden.

abzufangen. Die Abmessungen dieser Hilfsblende waren hierbei so gewählt, daß der Strahlenweg zwischen Hauptdiaphragma und Empfänger völlig frei blieb. Ein merklicher Einfluß dieses Zusatzdiaphragmas konnte nicht festgestellt werden. Weitere Kontrollversuche bezüglich Beugung und Streustrahlung wurden in der Weise vorgenommen, daß statt des Zusatzdiaphragmas 9 hinter die 10 mm-Öffnung des Hauptdiaphragmas eine an einem Stiel befestigte kreisförmige Vollblende von 10,5 mm Durchmesser vorgeschlagen wurde, welche eine direkte Strahlung des Empfängers verhinderte. Der Ausschlag ging dann auf weniger als $1‰$ zurück.

d) Empfänger. Der Aufbau der verwendeten Empfänger ist aus den Fig. 5 bis 16 im einzelnen ersichtlich. Wie bereits S. 7 kurz erwähnt, wurden als Meßstreifen, um optimale Strahlungsintensitäten und Ausmessungsgenauigkeiten zu erzielen, statt der schmalen Meßstreifen, welche Gerlach, Coblentz usw. benutzten, annähernd quadratische Folien in Kombination mit einem dahinter angeordneten Bolometer angewandt. Jedoch wurde im Gegensatz zu der Parallelarbeit von Kussmann, der große Folien bis zu 30 × 40 mm Größe wählte, streng darauf geachtet, daß die Empfängerfolie in allen Fällen nur gleichmäßig temperierte schwarze Strahlung aus der engen innersten Strahlungskammer erfaßte. Demgemäß waren die von mir benutzten Foliengrößen merklich kleiner als die von Kussmann, nämlich nur etwa 18×19 mm² bzw. etwa 14×19 mm² groß. Doch wurden dank des vorteilhafteren meßtechnischen Nutzeffektes, welchen das Flächenbolometer gegenüber dem Mikroradiometer lieferte, trotz der kleineren Empfängerflächen und der größeren Abstände vom strahlenden Diaphragma gut ausreichende Galvanometerausschläge gewonnen.

Die Dicke der Empfängerstreifen war durchweg sehr klein, nämlich in der Größenordnung von 1 μ gewählt, um einen möglichst hohen elektrischen Widerstand auch bei Wahl gut leitender Materialien zu gewinnen. Versuchsweise beschaffte Wollastonfolien hatten sich wesentlich ungleichmäßiger als die früher erhältlichen erwiesen. Es wurden deshalb galvanisch hergestellte Metallfolien verwendet, bei denen das Herstellungsprinzip weitgehende Gleichmäßigkeit von vornherein sichert. Um eine möglichst große Verschiedenheit der Empfängerstreifen in thermischer und elektrischer Hinsicht zu gewinnen, wurden diese Folien aus möglichst verschiedenen Materialien hergestellt, nämlich aus Nickel, Platin, Gold, Silber; die letzten teilweise auch in Gestalt galvanisch abgeschiedener Legierungen mit Nickelzusatz.

Vorversuche, zur Gewinnung solcher Elektrolytfolien von käuflichen Verbundfolien auszugehen, bei denen Nickel- bzw. Platinhäutchen auf einem stärkeren Kupferblech niedergeschlagen waren und durch Abätzung der Kupferunterlage isoliert werden sollten, führten nicht zum Ziel, da bei solchen stärkeren, ungleichmäßig sich lösenden Walz-Kupferunterlagen vielfach Verwerfungen auftraten, die zu Einrissen der ausgespannten Nutzfolie an den zuerst frei gewordenen Stellen führten[1]).

Günstige Ergebnisse wurden erst von mir nach dem an anderer Stelle[2]) bereits veröffentlichten Verfahren in Selbstherstellung dadurch erhalten, daß die zu gewinnende Nutzfolie (z. B. Ni) als Zwischenschicht zwischen zwei ebenfalls galvanisch erzeugten sehr dünnen unedlen Schichten (Cu) niedergeschlagen wurde und diese beiderseitigen Hilfsschichten gleichzeitig abgeätzt wurden. Bei einer solchen Verbundfolie mit doppelseitigen galvanischen Hilfsschichten wird bei geeigneter Abätzung die dünne Nutzfolie erst zum Schluß dem Angriff des Ätzmittels ausgesetzt; außerdem gehen die dünnen galvanischen Hilfsschichten viel gleichmäßiger als Walzschichten in Lösung. Als galvanische Abscheidungsbäder dienten die in den galvanotechnischen Handbüchern gegebenen Zusammensetzungen. Für die Abscheidung der Gold- und Silberniederschläge mit Nickelgehalt wurden Badgemische aus cyankalischer Nickelbadlösung mit cyankalischer Gold- bzw. Silberbadlösung benutzt[3]).

Längsbegrenzung und Befestigung der Empfängerstreifen.

Bei der Besprechung der methodischen Verbesserungen (S. 8) war schon angedeutet, daß die Begrenzung der Folienlänge statt durch das übliche Anlöten oder Anklemmen an Metallbacken ebenfalls auf galvanischem Wege erfolgte, nämlich durch galvanische Ausbildung starker Folienverstärkungen. Das hierfür ausgebildete Befestigungsprinzip ist in den Fig. 5 bis 10 in den einzelnen Herstellungsphasen veranschaulicht. Fig. 5 zeigt ein Stück einer Verbundfolie im schematischen, hinsichtlich der Dicke vergrößerten Längsschnitt. a ist die auf einer dünnen Kupferschicht t

[1]) Bei diesen Vorversuchen bin ich ebenso wie bei anderen meßtechnischen Voruntersuchungen in sehr freundlicher und wertvoller Weise von Herrn Dr. E. Császàr unterstützt worden. Ihm hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank abzustatten, ist mir lebhaftes Bedürfnis.

[2]) C. Müller, Berl. Ber. 1925, S. 464.

[3]) Die zu den definitiven Messungen benutzten Folien wurden in sehr sorgfältiger Weise im Laboratorium Dr. Mey nach meinen Angaben kostenlos hergestellt, wofür Herrn Dir. Dr. K. Mey nochmals, ebenso wie Herrn Ingenieur F. Schmidt, warm gedankt sei.

von etwa 0,02 mm Stärke niedergeschlagene gleichmäßig dünne Nutzfolie von etwa 1 μ Dicke, die ihrerseits wieder von einer wenige μ dicken Kupferschutzschicht *s* überdeckt ist. Aus einem größeren Stück einer solchen dreifachen Verbundfolie wurde ein paralleler Streifen von etwa 20 mm Breite präzis ausgeschnitten und gemäß Fig. 6 auf einer ebenen Glasscheibe *h* durch eine Glasplatte *z* mit genau geschliffenen Fazetten abgedeckt. Die

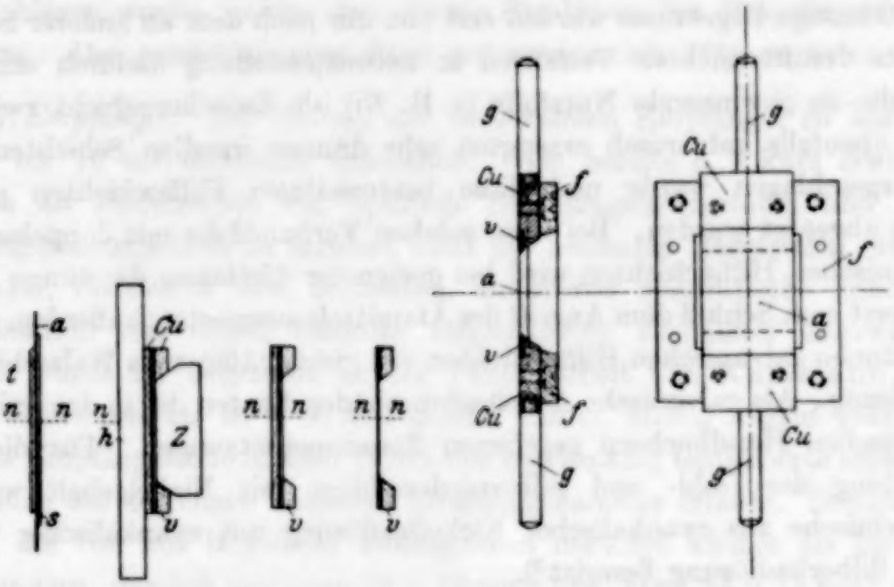


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 10. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 5 bis 10. Herstellungsstadien des Empfängerstreifens.

hervorstehenden Folienteile wurden dann kathodisch in galvanischen cyankalischen und sauren Kupferbädern mit Kupfer zu 0,8 mm dicken Anschlußstellen *v* verstärkt, die sich an den Glasfazetten mit außerordentlicher Präzision ausbilden. Der so behandelte Folienstreifen (Fig. 7) wurde dann zunächst an den zur Folie parallelen Verstärkungsflächen sorgfältig plangefeilt und mit diesen Endverstärkungen *v* auf starke Kupferanschlüsse *Cu* von 4,5 × 20 mm² Querschnitt gelötet, die auf einem Schieferrahmen *f* durch Verschraubung montiert und mit 4,5 mm starken kupfernen eingelöteten Stromanschlußstäben *g* versehen waren[1]) (Fig. 8, 9). Durch vorsichtiges anodisches Abätzen der dünnen Kupferschichten *t s* in ammoniakalischer Kupferlösung wurde dann unter mikroskopischer Kontrolle die eigentliche Empfängerfolie *a* gemäß Fig. 10 bis zu den Verstärkungsrändern freigelegt.

---

[1]) Bei der Folienmontierung und dem gesamten apparativen Aufbau erfreute ich mich sorgfältigster Hilfe durch die Herren O. Stenzel und M. Göbert.

Nach Trocknen folgte dann die Ausmessung der freien Folienlänge zwischen den Verstärkungsansätzen, die jeweils in Abständen von 2 mm mit Hilfe des Zeissschen Werkstattmikroskops durch zwei Beobachter zum Teil unter diffuser Beleuchtung, zum Teil unter punktweiser Hilfsbeleuchtung durch einen Vertikalilluminator vorgenommen wurde. Ein sicherer Unterschied zwischen beiden Beleuchtungsarten war nicht festzustellen. Die Tabelle 1 zeigt das Beispiel einer Meßreihe.

Tabelle 1. Freie Länge der Au—Ni-Empfängerfolie VIII.

(Zwischen den Kupferverstärkungen in Abständen von 2 mm jeweils in mehrfacher Einstellung gemessen. Einzeleinstellung auf 1 bis 2 μ genau.)

$l = 14{,}710$	$l = 14{,}691$	$l = 14{,}676$
14,699	14,687	14,672
14,696	14,680	14,664
14,694	14,681	

Mittel: 14,686 mm

Versuchsweise erfolgten auch noch Kontrollmessungen nach der Platinierungsschwärzung. Die Grenzen der Verstärkungsansätze waren in diesem Falle verständlicherweise nicht mehr in gleicher Schärfe erkennbar. Um vollkommen sicher zu sein, daß während des Platinierens oder späteren Justierens keine Verschiebungen der Backengrenzen entstanden waren, z. B. beim Platinieren durch auflösende elektrolytische Lokalströme, wurden nach Abschluß der Strahlungsmessungen nochmals Kontrollmessungen der Backenabstände in der Weise vorgenommen, daß die Folien (von den Verstärkungsbacken) sorgfältig abgetrennt und die freien Abstände zwischen den Rändern der Backen analog durchgemessen wurden. Auch diese Kontrollen ergaben durchweg bis auf wenige μ die gleichen Resultate wie früher.

Eine derartige Meßstreifenherstellung und Montierung ist wegen der fortgesetzten mikroskopischen Kontrollen, die verständlicherweise gegen Ende der Freiätzung besonders oft einzuschalten sind, allerdings sehr zeitraubend und schwierig. Sie liefert aber, wie aus dem Meßreihenbeispiel ersichtlich, Streifenlängen, die bis auf weniger als $^1/_{100}$ mm, also im vorliegenden Falle bis auf weniger als $0{,}5\,^0/_{00}$ zuverlässig genau definiert sind. Ein ähnlich präziser und sicherer Stromanschluß konnte bei so breiten und dünnen Streifen durch Anlöten oder Einklemmen trotz vieler Versuche nicht annähernd erreicht werden.

Seitliche Begrenzung der Empfängerstreifen.

Die seitliche Begrenzung der Empfängerfolie gegenüber der auftreffenden Strahlung erfolgte gemäß Fig. 11 und 12 unter Abdeckung der an einzelnen Stellen geringfügig welligen Streifenränder durch schräg gestellte polierte Silberblenden *l*, welche die vom Strahler her sie treffende Strahlung in geschwärzte Hohlkehlen *p* von Kupferblenden *k* warfen, an denen sie absorbiert wurde. Der abgedeckte Meßstreifenrand betrug jederseits etwa 0,5 mm. Die Silberblenden *l* waren aus 3,5 mm breiten Silberfolienstreifen von 0,01 und 0,02 mm Stärke gebildet und gemäß Fig. 13 mittels einer Spannfeder *r* straff gespannt auf der am Schieferrahmen justierbar aufgeschraubten starken Kupferblende *k* befestigt, die ihrerseits vorderseitig mit geschwärzten platinierten 1 mm dicken Silberblechen *i* belegt war, die bis dicht an die Silberbandkanten reichten. Die der Strahlung zugekehrte Kante der dünnen polierten Silberbänder war durch schrägen Anschliff bis auf einige μ scharfkantig und eben gestaltet. Sie konnte durch die Justierungsschrauben *u*, die später festgekittet wurden, auf genau parallelen Abstand zum gegenüberliegenden Silberblendenrand unter dem Werkstattmikroskop eingestellt werden. Dieser Silberstreifenabstand blieb, wie im Hinblick auf das Umsetzen bei der Montierung durch wiederholte sorgfältige Kontrollen festgestellt wurde, in horizontaler und vertikaler Lage bis auf wenige μ unverändert.

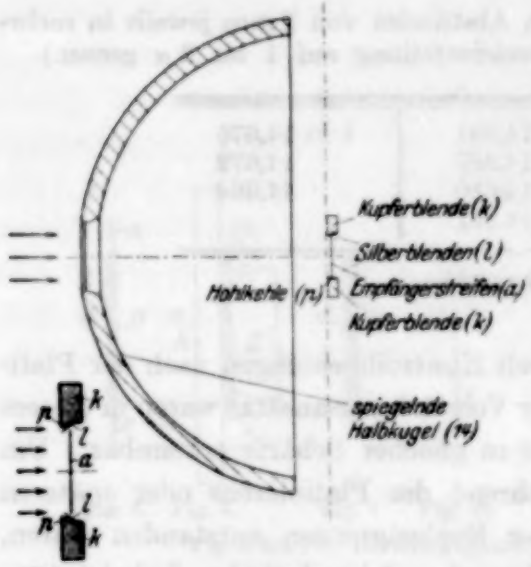


Fig. 12. Fig. 11.

Fig. 11 u. 12. Empfängereinbau zwecks völliger Schwärzung.

Schwärzung der Empfängerfolie.

Zur Schwärzung der dünnen Meßstreifen wurde durchweg die elektrolytische Platinierung nach dem Rezept von Lummer-Kurlbaum angewandt (Dauer 6 Minuten, Stromdichte 30 mA pro Quadratzentimeter). Um einen möglichst gleichmäßigen beiderseitigen Niederschlag des Platinmohrs zu erhalten, war durch Stromanschluß entsprechender Hilfsstreifen längs der Folienränder sowie durch isolierende Abdeckung der vorspringenden Kupferbackenteile dafür Sorge getragen, daß an der ganzen Folie

eine gleichmäßige Stromdichte bei der Platinierung herrschte. Wie aus der Fig. 10 ersichtlich ist, wird beim Abätzen der Meßfolie a ihre der Bestrahlung zugekehrte Vorderseite auf ein größeres Stück hin über ihre freie Länge hinaus frei. Die dadurch sich bei der Platinierung herausbildende größere einheitlich geschwärzte Vorderfläche ergibt für den späteren Einbau in eine spiegelnde Halbkugel den Vorteil, daß Streustrahlung, welche von diesen Seitenteilen infolge ungenauer Abbildung auf den inneren Folienteil zurückfallen könnte, von gleicher Art und Größe ist, wie der dort reflektierte und zu ergänzende Strahlenanteil[1]). Die an die Folie anschließenden Vorderteile der Kupferanschlüsse wurden samt

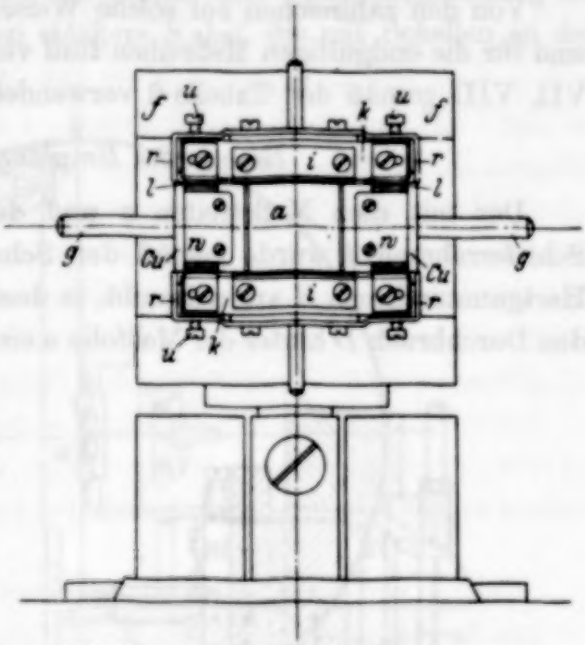


Fig. 13. Vorderansicht des Empfängers.

Tabelle 2. Material und Abmessungen der Empfänger.

Empfänger Nr.	Material	Dicke μ	Freie Folienlänge cm	Ganze Folienbreite cm	Bestrahlte Folienbreite (Abstand der Silberblenden)	Widerstand Ω
I	Nickel	etwa 1,5	1,7987	1,860	1,7533	0,047 89 bei 21° C
II	Platin	„ 1,3	$1{,}825_2$	1,938	$1{,}832_5$ Reihen 14, 15 $1{,}855_1$ Reihen 16—21	$0{,}0905_1$ bei 20,7° C
IV	Platin	„ 0,9	$1{,}800_7$	1,942	$1{,}829_2$ Reihen 2—13 $1{,}830_2$ Reihen 35—37	$0{,}1132_1$ bei 20,2° C
VII	Silber mit wenig Nickelzusatz	„ $0{,}8_5$	$1{,}827_7$	$2{,}040_3$	$1{,}943_8$	$0{,}0203_4$ bei 20° C
VIII	Gold mit Nickelzusatz	„ 0,6	$1{,}468_6$	2,043	$1{,}923_8$ Reihen 22, 23 $1{,}922_2$ Reihen 24—28	$0{,}064_2$ bei 20,3° C

[1]) Galvanische Folienverstärkungen aus Silber sind hinsichtlich der einheitlichen Platinierung und der daraus folgenden Möglichkeit, die Folienenden vorderseitig und rückseitig umschließend zu verstärken, noch günstiger als die

allen Schrauben mit aufgestrichenem Wasserglasruß nach Rubens und Hoffmann geschwärzt, bei einigen Empfängern auch mit derartig geschwärzten besonderen Kupferplatten w gemäß Fig. 13 bedeckt.

Von den zahlreichen auf solche Weise hergestellten Empfängerstreifen sind für die endgültigen Meßreihen fünf verschiedene Meßstreifen I, II, IV, VII, VIII gemäß der Tabelle 2 verwendet worden.

Einbau des Empfängerstreifens.

Der mit dem Meßstreifen a und den Silberblenden l ausgerüstete Schieferrahmen f wurde gemäß der Schnittzeichnung Fig. 14 an einem Hartgummirahmen H angeschraubt, in dessen Innern in einem entsprechenden Durchbruch D hinter der Meßfolie a ein Flächenbolometer B als thermi-

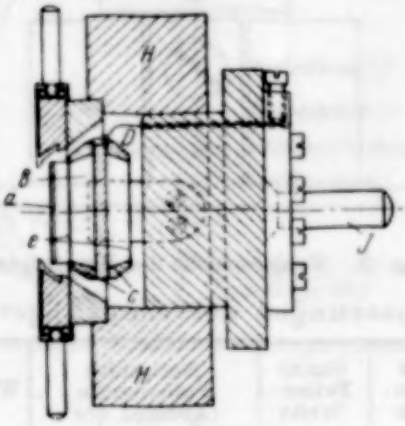


Fig. 14. Vertikalschnitt durch Empfänger (a) und Bolometer (B).

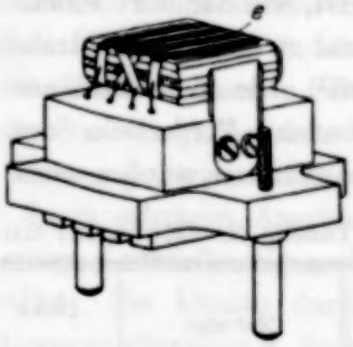


Fig. 15. Bolometer.

scher Indikator angeordnet war. Der Bolometerabstand vom Meßstreifen konnte durch Justierungsschrauben J zwischen 0,8 und 8 mm verstellt werden. Jeder der vier Bolometerzweige war aus einem U-förmigen Platinbandstreifen e von 2,8 Ω Widerstand, 0,5 μ Stärke, 4 mm Breite und 18 mm Länge gebildet; und die vier Zweige waren zwecks maximaler Empfindlichkeit gemäß der Fig. 14 und 15 auf zwei Schieferrahmen c so kreuzweise zusammengestellt, daß dem Meßstreifen zwei gegenüberliegende Brückenzweige zugekehrt waren, die beiden anderen hingegen hinter einer 2 mm starken Kupferplatte gegen Erwärmung geschützt lagen. Die entsprechenden Brückenanschlüsse für Stromquelle und Galvanometer waren, um Beein-

angewandten Kupferverstärkungen, wenn man Goldfolien usw. verwendet. Im vorliegenden Falle wurden durchweg galvanische Kupferverstärkungen gewählt, weil bei den vorwiegend weißlichen Folienmaterialien der Empfänger (I, II, IV, VII) die Kantenerkennung der Verstärkungsränder durch die Kupferfarbe wertvoll erleichtert wurde.

flussungen des Meßstreifens auszuschließen, an rückwärtige Anschlußklemmen geführt, von denen auch Anschlußdrähte zu einem vom Beobachtungsort aus regulierbaren Brückennebenschluß (Widerstandskasten) ausgingen. Als Meßleitungen zu der Strom- und Spannungsmessung am Empfängerstreifen selbst dienten stärkere Kabel, die mit Schellen an den

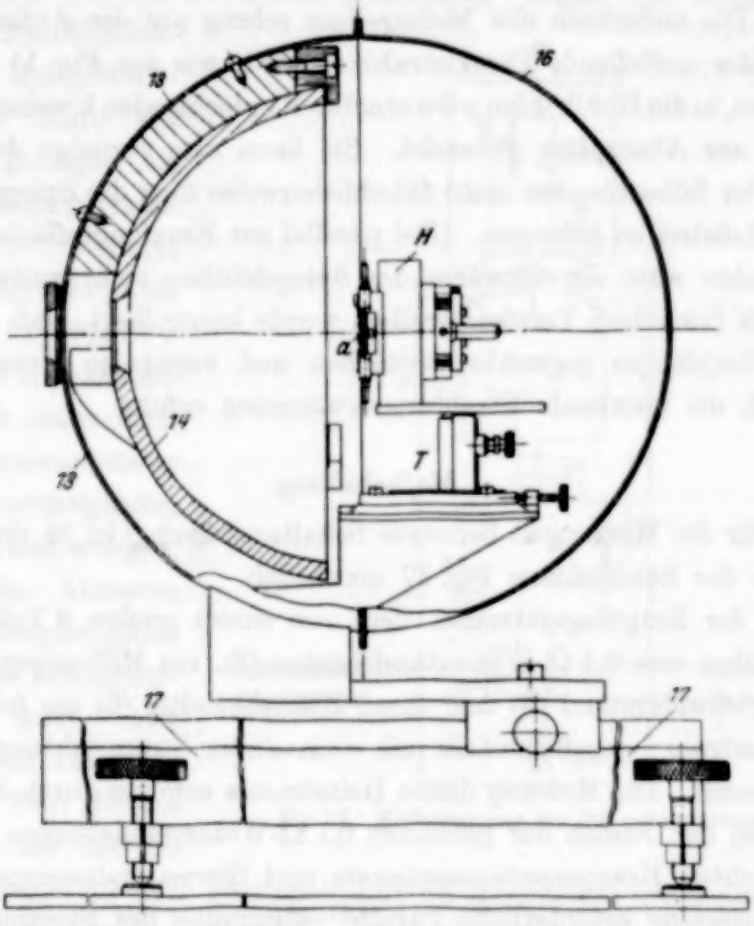


Fig. 16. Einbau des Empfängers in Spiegelhalbkugel und Kupfergehäuse.

starken Kupferanschlußstäben g (Fig. 13) des Meßstreifens a befestigt und gleich den übrigen Meßleitungen durch lange Hartgummibuchsen hindurch aus dem kupfernen Empfängergehäuse und Schutzkasten nach außen geführt waren. Die Isolation des Meßstreifens und des Bolometers gegeneinander und gegen das Gehäuse erwies sich stets als meßtechnisch vollkommen.

Der Einbau des Hartgummirahmens H und Meßstreifens a in das auf der optischen Bank (17) (Fig. 2) verschiebbare Kupfergehäuse (13, 16) ist aus der Fig. 16 näher ersichtlich. In der Wölbung der vorderen Gehäusehälfte (13) lag eine sorgfältig geschliffene zentraldurchbohrte, innen versilberte Glashalbkugel (14) von 240 mm Durchmesser und 10 mm Wand-

stärke gehaltert. Durch die allseitige Verstellbarkeit des den Hartgummirahmen *H* tragenden Kreuzschlittenstativs *T* konnte der Meßstreifen *a* so eingestellt werden, daß alle am Meßstreifen infolge unvollkommener Schwärze reflektierten Strahlungsanteile erneut auf ihn zu völliger Absorption zurückgeworfen werden. Für die abgeschirmten Streifenränder wirken die polierten Innenseiten der Silberbänder im gleichen Sinne reflektierend. Die außerhalb des Meßstreifens schräg auf die Außenseiten der Silberbänder auffallende Direktstrahlung wird, wie aus Fig. 11 und 12 ersichtlich ist, in die Hohlkehlen *p* der starken Kupferblenden *k* weiter reflektiert und dort zur Absorption gebracht. Sie kann also vermöge der schrägen Stellung der Silberblenden nicht fälschlicherweise über die Spiegelhalbkugel auf den Meßstreifen gelangen. (Bei parallel zur Empfängerfläche liegenden Silberblenden wäre ein schwärzender Spiegeleinbau nicht zulässig.)

Durch besondere Vergleichsreihen wurde kontrolliert, daß der so eingebaute Empfänger gegenüber seitlichen und vertikalen Verschiebungen tatsächlich die maximale Strahlungserwärmung erfuhr.

Meßschaltung.

Die für die Messungen benutzte Schaltanordnung ist in ihren Hauptteilen aus der Schaltskizze Fig. 17 ersichtlich.

1 ist der Empfängerstreifen, dem von einem großen 4 Volt-Akkumulator (2) über eine 0,1 Ω-Widerstandsbüchse (3), ein Milliamperemeter (4), einen Kurbelwiderstand (5) und einen Kurbelschalter (6) ein fein regulierbarer Heizstrom *i* gegebenenfalls mit wechselnder Stromrichtung zugeführt werden konnte. Die Messung dieses Heizstromes erfolgte durch Spannungsmessung an den Enden der geeichten 0,1 Ω-Widerstandsbüchse (3) mittels eines geeichten Kompensationsapparats und Siemensgalvanometers. Die zur Wattmessung erforderliche Parallelbestimmung des Spannungsabfalls, der am Empfängerstreifen (1) bei Stromheizung auftrat, geschah durch Potentialdrähte (7, 8) über einen Polwechsler (9) an demselben Kompensationsapparat mittels des Umschalters 10. (Der in den starken Kupferanschlüssen des Meßstreifens von den Potentialklemmen bis zur Folie auftretende geringfügige Spannungsabfall wurde jeweils berücksichtigt.) Mit dem gleichen Umschalter 10, Kompensationsapparat und Siemensgalvanometer wurde auch das zur Temperatureinstellung des Hohlraumstrahlers dienende geeichte Platin-Rhodium-Thermoelement kontrolliert, dessen Nebenlötstellen isoliert in Eis tauchten. Ein zweites vom Beobachtungsplatz aus zu kontrollierendes Galvanometer 11 war über einen Vorschaltwiderstand (12) an die vom Akkumulator (13) betriebene Bolo-

meterbrücke (14) angeschaltet. (15) ist ein zur Bolometerabstimmung dienender Nebenschluß, der bei der Messung so eingestellt wurde, daß bei Bestrahlung und äquivalenter Meßstreifenstromheizung die Bolometerbrücke praktisch abgeglichen war. Als Bolometergalvanometer (11) wurde anfänglich ein Panzergalvanometer nach Rubens mit schwerem Gehänge benutzt, späterhin der rascheren Einstellung halber ein Mollgalvanometer. Die Empfindlichkeit des Mollgalvanometers $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. war wesentlich geringer als die des Panzergalvanometers $5 \cdot 10^{-10}$ Amp.; vermöge seiner sehr guten Ruhelage (0,1 bis 0,2 Skalenteile bei 3 m Skalenabstand) ergab indes auch das Mollgalvanometer Einstellungsgenauigkeiten bis auf $1\,^0/_{00}$ und weniger, da auch die kleinsten Strahlungsenergien selbst bei schwacher Bolometerbelastung noch etwa 300 Skalenteile Ausschlag bewirkten. Der Stromschalter (6) war mit der Strahlungsklappe direkt so gekuppelt, daß bei Abschalten der Stromheizung automatisch die Streifenbestrahlung einsetzte. Vermöge dieser Kopplung blieb beim Wechsel der stationäre Erwärmungszustand des Meßstreifens und die Bolometereinstellung weitgehend unverändert. Es konnten so die einzelnen Kompensationskontrollen jeweils in 5 bis 8 Sekunden durchgeführt werden.

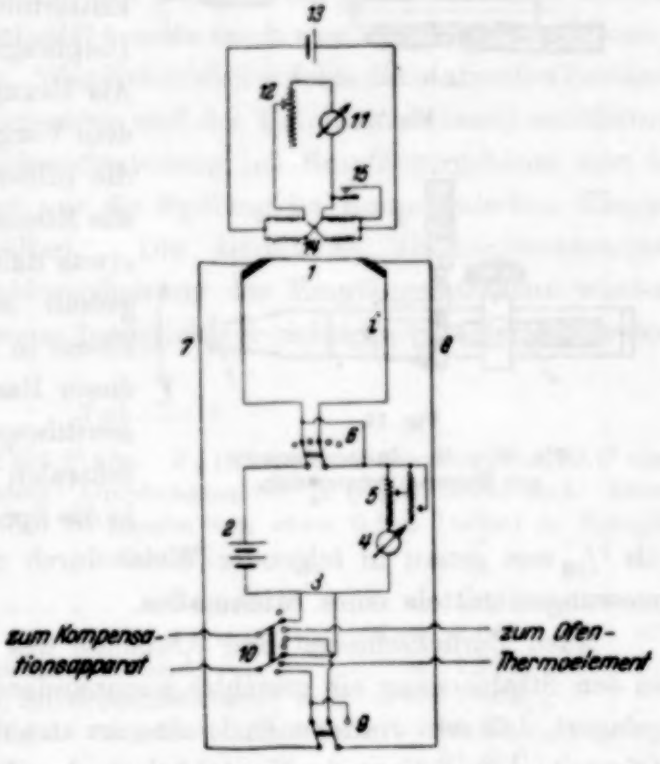


Fig. 17. Meßschaltung für die σ-Bestimmung.

Durchführung der Meßreihen.

Die Vorbereitung der Meßreihen begann, nachdem das Strahlerthermoelement durch Goldschmelzpunktbestimmungen geeicht war, in der Weise, daß unter rascher Strahleranheizung die genaue zentrische Lage des Blendensystems und des Empfängers zur innersten Strahlerkammer mit Hilfe eines in den Strahlengang gestellten Prismas durch ein

Fernrohr kontrolliert wurde. Anschließend hieran wurden kleine seitliche und vertikale Verschiebungen des Empfängers und der Blenden vorgenommen, die keine Strahleneinengung erkennen lassen durften. Es folgten dann Meßkontrollen am Empfängerstreifen bezüglich des Abstandes seiner seitlichen Silberstreifenblenden und die Ermittlung der effektiven Entfernung zwischen dem strahlenden Diaphragma und dem Meßstreifen. Als Bezugsebene wurde hierbei nach dem Vorgang von Gerlach die durch die Silberstreifenkanten fixierte ideelle Ebene gewählt und die Länge des etwas dahinter liegenden Meßstreifens gemäß seiner Projektion in diese Ebene in Rechnung gesetzt. Die auf dieser Basis sich ergebende *Abstandsermittlung* geschah zusammen mit der zentralen Einjustierung des Streifens in die Spiegelhalbkugel bis auf weniger als $^1/_{10}$ mm genau in folgender Weise durch optisch-elektrische Kontaktmessungen mittels eines Stichmaßes.

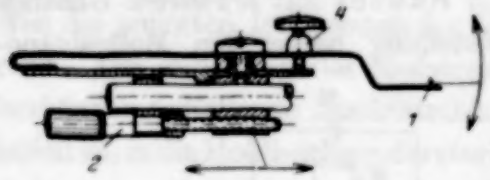


Fig. 18.

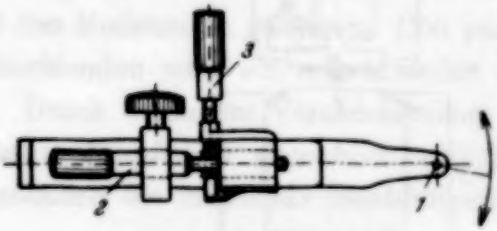


Fig. 19.

Fig. 18 u. 19. Justierklammer zur Entfernungsmessung.

Nach Zurückschieben und Abnahme des Empfängers wurde zentral in den Strahlengang ein geeichtes auseinandernehmbares Stichmaß so eingelagert, daß sein vorderes Ende eine am strahlenden Diaphragma von der Ofenseite her anliegende Kontaktplatte berührte. Dann wurde das die Spiegelhalbkugel tragende Kupfergehäuse so weit verschoben, daß das andere Maßstabende genau mit seinem Spiegelbild in der Spiegelhalbkugel zusammenfiel. Am abgenommenen Empfänger wurde darauf an dessen einem Zuleitungsstab eine Hilfsklammer mit allseitig justierbarer Spitze anmontiert und diese Spitze unter dem Werkstattmikroskop so einjustiert, daß sie genau im Mittelpunkt der ideellen Empfängerfläche lag. Die Fig. 18, 19 zeigen diese Justierklammer von verschiedenen Seiten her. Die Spitze (1) kann durch die Schraubspindel (2) längs verschoben, durch die Schraube (3) seitlich gedreht und durch die Schraube (4) zum Meßstreifen gesenkt und gehoben werden. Der hiermit ausgerüstete Empfängerrahmen wurde dann mittels seines Kreuzschlittens (*T*, Fig. 16) in Feinbewegung gegen das Stichmaß zum Kontakt gebracht und dieses ebenso wie die Hilfsklammer abgenommen. Nach Anschluß der Heizstromleitungen und Spannungsleitungen am Empfänger und Aufsetzen des rückwärtigen Kupfergehäuse-

teils (16, Fig. 2) und des Kastendeckels wurde darauf der Empfängerstreifen dauernd geheizt, entsprechend der zu erwartenden Strahlungsheizung. Bei den in Stickstoffatmosphäre durchzuführenden Messungen folgte dann eine gründliche Ausspülung des kupfernen Empfängergehäuses (13, 16, Fig. 2) und des Holzkastens (18), sowie des Zwischenraumes zwischen Klappe (5) und Strahler (1) von den Kästen 2, 4 her mit dem nach S. 29 gereinigten Stickstoff während etwa 1 Stunde. Der im Gehäuse und Kasten von unten einströmende Stickstoff konnte durch eine verschließbare Öffnung im Kastendeckel entweichen. War Kontrollen zufolge der stationäre Zustand hinsichtlich der Strahlertemperatur und der Empfängerheizung annähernd erreicht, so wurde die Stickstoffzuleitung ins Empfängergehäuse und in dem Kasten abgesperrt und nur die Spülung im Raum zwischen Klappe und Strahler aufrechterhalten. Die definitiven Vergleichsmessungen zwischen Strom- und Strahlungsheizung des Empfängerstreifens wurden jeweils erst durchgeführt, wenn bezüglich der richtigen Strahlertemperatur

Tabelle 3.

T_1 (Strahlertemperatur) = 1336,2° abs. T_2 (Klappentemperatur) = 290,4° abs. Meßstrecke in reinem Stickstoff: Diaphragma Nr. II ($r = 0{,}50155$ cm). Empfänger Nr. VIII (Goldfolie mit Ni-Zusatz von etwa 0,6 μ Dicke) in Spiegelhalbkugel.

Freie Folienlänge	L =	1,468 cm
Gesamte Folienbreite	B =	2,043 „
Bestrahlte Breite (Silberblendenabstand)	=	$1{,}922_2$ „
Äquivalente Folienlänge (in Silberblendenebene)	=	$1{,}464_1$ „
Abstand zwischen Diaphragma und Empfängerebene	=	$89{,}97_3$ „
Mittlere Kastentemperatur	=	21,4° C

Kompensationsstromwerte (jeder Wert Mittel aus vier unter Umpolen gewonnenen Bestimmungen):

J = 0,15780
= 0,15788
= 0,15792
= 0,15782

Mittel: 0,15785 Amp.

Spannungsabfall am Empfängerstreifen, analog J ermittelt:

E = 0,010163
= 0,010168
= 0,010160
= 0,010165

Mittel: 0,010164 Volt

Hieraus folgt gemäß Formel (2) (S. 6)

$$\sigma = \frac{0{,}1578_5 \cdot 0{,}01016_4 \cdot 89{,}97_3^3}{3{,}1806 \cdot 10^{12} \cdot 1{,}464_1 \cdot 1{,}922_2 \cdot 0{,}5015_5^3} = 5{,}76_8 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$$

(Korrektion wegen Empfängerschwärze: 0,0. Korrektion wegen Absorption im Strahlengang: 0,0. Korrektion wegen teilweise schräger Strahlung nur $0{,}14\,^0/_{00}$.)

Tabelle 4. Zusammenstellung

Reihe Nr.	Datum	T_1 (Strahler)	T_2 (Klappe)	Diaphragma (S. 13)	Empfänger (S. 19)	Schwärzung %	Abstand R (Diaph.-Empf.)	Meßstrecke
1	22. 2. 24.	1336,2° abs.	289,3° abs.	I	I	100	75,05	Zimmerluft
2	11. 12. 26.	1336,2	290,9	I	IV	100	89,78	"
3	13. 12. 26.	1336,2	290,7	I	IV	100	89,78	"
4	14. 12. 26.	1336,2	290,3	I	IV	100	89,76	"
5	14. 12. 26.	1336,2	290,3	I	IV	100	89,76	"
6	16. 12. 26.	1336,2	291,5	I	IV	100	89,76	"
7	16. 12. 26.	1336,2	291,5	I	IV	100	89,76	"
8	16. 12. 26.	1336,2	291,3	I	IV	100	89,76	"
9	16. 12. 26.	1336,2	290,4	I	IV	100	89,76	"
10	20. 12 26.	1336,2	289,2	I	IV	100	74,76	"
11	21. 12. 26.	1336,2	287,2	I	IV	100	59,76	"
12	22. 12. 26.	1336,2	285,6	I	IV	100	59,76	"
13	22. 12. 26.	1336,2	287,7	I	IV	98,9	59,76	"
14	6. 1. 27.	1336,2	290,3	I	II	100	59,46	"
15	6. 1. 27.	1336,2	290,3	I	II	99,1	59,46	"
16	7. 1. 27.	1336,2	290,2	I	II	100	59,46	"
17	7. 1. 27.	1336,2	290,2	I	II	100	89,76	"
18	8. 1. 27.	1336,2	296,0	I	II	100	89,76	"
19	11. 1. 27.	1336,2	293,3	I	II	100	89,76	"
20	11. 1. 27.	1336,2	292,0	I	II	100	89,76	Reiner Stickstoff
21	12. 1. 27.	1336,2	292,2	I	II	100	89,76	" "
22	31. 1. 27.	1336,2	291,4	I	VIII	100	89,76	" "
23	1. 2. 27.	1336,2	288,4	I	VIII	100	89,76	" "
24	21. 11. 27.	1336,2	289,5	II	VIII	100	89,973	" "
25	24. 11. 27.	1336,2	290,4	II	VIII	100	89,973	" "
26	25. 11. 27.	1336,2	290,7	II	VIII	100	89,973	Zimmerluft
27	28. 11. 27.	1336,2	291,6	II	VIII	100	59,76	Reiner Stickstoff
28	3. 12. 27.	1336,2	289,7	II	VIII	100	59,76	" "
29	28. 2. 28.	1336,2	291,0	II	VII	100	89,973	" "
30	29. 2. 28.	1336,2	289,9	II	VII	100	89,973	" "
31	5. 3. 28.	1336,2	287,5	II	VII	100	89,973	" "
32	5. 3. 28.	1336,2	287,5	II	VII	100	89,973	" "
33	6. 3. 28.	1336,2	289,0	II	VII	100	74,973	" "
34	7. 3. 28.	1336,2	288,5	II	VII	100	74,973	" "
35	8. 3. 28.	1336,2	291,6	II	IV	100	89,972	" "
36	9. 3. 28.	1336,2	291,0	II	IV	100	74,972	" "
37	9. 3. 28.	1336,2	292,0	II	IV	100	59,972	" "

und der Bolometereinstellung sowie der Strom- und Strahlungsheizung weitgehende Konstanz und Kompensation erreicht war und außerdem Änderungen bezüglich des Stickstoffstromes keinen Einfluß mehr ergaben. Die bei der wechselweisen Strom- und Spannungsheizung auftretenden Schwankungen der einzelnen Bolometereinstellungen überschritten selten $1\,‰$ der entsprechenden Strahlungsenergie. Sie wurden ebenso wie eventuelle geringfügige Abweichungen der Strahlertemperatur in üblicher

der Meßreihen.

H_2O-Partialdruck mm	Abstand zwischen Bolometer und Folie	σ — beobachtet	σ bzgl. H_2O korrigiert	Bemerkungen
8,5	1,5	5,577	5,671	Kasten offen
5,8	1,5	5,650	5,735	" "
5,9	1,5	5,661	5,734	" "
5,6	1,5	5,662	5,732	" "
5,6	1,5	5,660	5,730	Kasten geschlossen
4,5	1,5	5,688	5,745	Wechsel des Bolometerabstandes von der Empfängerfolie
4,5	3,0	5,688	5,745	
4,5	6,0	5,682	5,739	
5,0	1,0	5,679	5,741	Prüfung des Entfernungsgesetzes
7,2	1,0	5,690	5,768	
6,5	1,0	5,705	5,762	
5,5	1,0	5,715	5,760	
5,5	1,0	5,651	5,696	Hohlspiegelschwärzung ausgeschaltet
5,8	1,0	5,650	5,706	Hohlspiegel in Wirkung
5,8	1,0	5,600	5,650	Hohlspiegelschwärzung ausgeschaltet
6,9	1,0	5,631	5,692	Hohlspiegel in Wirkung, neue Silberblendeneinstelluug
6,9	1,0	5,580	5,670	Prüfung des Entfernungsgesetzes
8,8	1,0	5,602	5,712	
10,7	1,0	5,562	5,692	
—	1,0	5,773	5,773	
—	1,0	5,755	5,755	
—	1,0	5,770	5,770	
—	1,0	5,781	5,781	
—	1,0	5,766	5,766	Neue Silberblendeneinstellung
—	1,0	5,769	5,769	
7,2	1,0	5,584	5,674	Kontrollmessung bzgl. Zimmerluft
—	1,0	5,786	5,786	
—	4,5	5,780	5,780	Kontrollblende zwischen Empfängerfolie und Bolometer
—	4,5	5,814	5,814	
—	4,5	5,805	5,805	
—	3,6	5,752	5,752	
—	3,0	5,757	5,757	Zusatzheizung im hinteren Strahlerteil
—	3,0	5,760	5,760	
—	3,0	5,764	5,764	Hilfsdiaphragma hinter dem Hauptdiaphragma entfernt
—	3,0	5,763	5,763	
—	3,0	5,795	5,795	Prüfung des Entfernungsgesetzes
—	3,0	5,769	5,769	

Weise bei der Strom- und Spannungsmessung in Rechnung gesetzt. Die Unterschiede bei der Umpolung des Heizstromes blieben durchweg unter $0{,}4\,^0/_{00}$. Auch Kontrollversuche, bei denen die Empfängerfolie stärker, als die Bestrahlungskompensation erforderte, vorgeheizt wurde und demzufolge bei Bestrahlung nur eine Stromabschwächung statt Stromausschaltung vorzunehmen war, ergaben keine merklichen Unterschiede. Als günstigste Beobachtungszeit erwiesen sich in der Reichsanstalt die Abendstunden

nach Dienstschluß, da bei der erheblichen Empfindlichkeit des verwendeten Luftbolometers schon stärkere Luftbewegungen aus anderen Stockwerken gespürt wurden.

Die Tabelle 3 gibt die Daten einer Meßreihe (Nr. 25 vom 24. November 1927, nachmittags 5^h).

Ergebnisse.

Diskussion der Meßreihen. Insgesamt sind mit den beschriebenen beiden Diaphragmen I, II und den fünf Meßstreifen I, II, IV, VII, VIII beim Goldschmelzpunkt 37 Meßreihen durchgeführt worden, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind. Variiert wurden neben Material und Größe der Empfängerstreifen:

1. Die durchstrahlte Atmosphäre (zwecks Eliminierung der H_2O- und CO_2-Absorption)

2. Die Länge der Meßstrecke (Prüfung des Entfernungsgesetzes).

3. Die zusätzliche optische Empfängerschwärzung (Bestimmung der Platinmohrschwärzung).

4. Der Abstand des Bolometers von den Empfängerstreifen.

Wasserdampf- und Kohlensäureabsorption.

Zur Eliminierung der Wasserdampf- und Kohlensäureabsorption sind zwei Wege beschritten worden. Im ersten Teil der Untersuchung wurden die Strahlungsmessungen in freier Zimmerluft ausgeführt, deren Feuchtigkeitsgehalt jeweils bestimmt wurde, und es wurden die σ-Werte nachträglich auf Grund von Absorptionsbestimmungen, die an einer Versuchsstrecke gewonnen waren, proportional dem gemessenen Wasserdampfpartialdruck und der durchstrahlten Strecke korrigiert. Die diesbezüglichen Absorptionsmessungen erfolgten in der Weise, daß ein 45 cm langer Rohrabschnitt, der zur Füllung mit verschiedenartiger Luft vorübergehend beiderseits durch Klappen abgeschlossen werden konnte, in den so weit als möglich verkürzten Strahlengang eingebaut und abwechselnd mit Zimmerluft von 7 mm Wasserdampfpartialdruck bzw. mit kohlensäurefreier trockener Luft gefüllt wurde. Es ergab sich für die obigen Versuchsverhältnisse eine Wasserdampfabsorption von $7\,^0/_{00}$. Eine Absorptionswirkung des CO_2-Gehaltes der Zimmerluft war nicht mit Sicherheit nachweisbar. Die proportional dieser Wasserdampfabsorption korrigierten σ-Messungen lieferten, wie die Reihen 1 bis 19 in der Tabelle 4 zeigen, im Mittel eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dem aus Konstantenbeziehungen indirekt von ver-

schiedenen Autoren abgeleiteten Wert $5{,}73 \cdot 10^{-12}$ Watt $\cdot$ cm^{-2} . Grad^{-4} [1]). Jedoch blieb bei einer solchen proportionalen Übertragung der Absorptionswerte eine gewisse Unsicherheit bestehen, weil bei den Teilstreckenversuchen nicht der ganze Strahlengang erfaßt war. Es wurden deshalb in einem zweiten Arbeitsabschnitt nochmals sorgfältige Versuchsreihen durchgeführt, bei denen gemäß S. 10 und 25 der ganze Strahlenweg mit zuverlässig gereinigtem Stickstoff gespült war. Der benutzte Stickstoff war komprimierter Stickstoff von hochprozentiger Reinheit. Er wurde von Wasserdampf, CO_2, Kohlenwasserstoffen (Öldämpfen) usw. durch Ausfrieren in einer Kupferrohrspirale, die in flüssigen Stickstoff tauchte, befreit und vor Eintritt in die σ-Anordnung im Gegenstromprinzip wieder auf Zimmertemperatur gebracht. Die Kondensationsprodukte in dem vor jeder Meßreihe gesäuberten Kühler waren nicht unerheblich, und die geübte Vorsicht erwies sich als außerordentlich wichtig. Denn die σ-Werte erhöhten sich, wie durch Vergleichsmessungen in gewöhnlicher Zimmerluft und in gereinigtem Stickstoff wiederholt bestätigt wurde[2]), gegenüber dem Mittelwert der früheren korrigierten Meßreihen noch um etwa 1 %[3]).

Daß diese Differenz nicht etwa auf Strömungseinflüsse des Stickstoffstromes auf den Empfänger zurückzuführen war, z. B. auf eine beim Klappenziehen eintretende geringfügige Kompression des ruhenden Kastenstickstoffs durch den zwischen Klappe und Strahler dauernd strömenden Stickstoff, ist eingehend während jeder Meßreihe durch weitgehende Veränderung des Gasstromes geprüft worden. Ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit konnte bei der gewählten Anordnung, nachdem Strahler und Empfänger in den stationären Zustand gelangt waren, weder bei Veränderung der Ausströmungsmenge von 1 Liter/sec auf 0,2 Liter/sec, noch bei kurzzeitigem, fast gänzlichem Abstellen gefunden werden.

---

[1]) L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 515, 1917.

[2]) Die damit zutage getretene größere Absorption liegt im Sinne der Absorptionswerte, die Coblentz durch Trocknung des ganzen eingekapselten Strahlenganges erhalten hat. Ob und in welchem Umfang hiernach auch bei Kussmanns wesentlich kürzerer Meßstrecke die von ihm eingesetzte niedrigere Absorptionskorrektion und sein Wert 5,795 noch zu erhöhen wäre, ist schwer zu beurteilen.

[3]) Bei einigen hier nicht aufgeführten Kontrollreihen ergaben sich zwischen Zimmerluft und gereinigtem Stickstoff noch wesentlich höhere Unterschiede (zwischen 3,5 und 4,5 % bei 14 mm Wasserdampfpartialdruck und 900 mm Abstand). Es ist möglich, daß diese hohen Absorptionswerte teilweise aus dem Übertritt besonderer absorbierender Beimengungen in die Zimmerluft aus dem im gleichen Gebäude liegenden chemischen Laboratorium zurückzuführen waren.

Prüfung des Entfernungsgesetzes.

Prüfungen des Entfernungsgesetzes sind innerhalb des zulässigen Bereiches (900 bis 600 mm) sowohl in Zimmerluft vorgenommen worden (Meßreihen Nr. 9, 10, 11, 16, 17) wie in reinem Stickstoff (Meßreihen Nr. 32, 33, 34, 35, 36, 37). Ein ausgeprägter Gang mit der Entfernung ist nicht erkennbar.

Die aus dem Umstande, daß Hauptdiaphragma und Empfänger nicht durchweg senkrecht gegeneinander strahlen, entspringende Entfernungskorrektion (γ-Faktor in der σ-Formel, S. 6) war bei allen Empfängern und Entfernungen noch sehr geringfügig (im σ-Wert $< 0{,}3\,‰$).

Absorptionsvermögen der Platinmohrempfängerschichten und Betrag der Zusatzschwärzung durch Hohlspiegeleinbau.

Durch den Einbau der Empfänger in eine spiegelnde Halbkugel wird für die hier benutzten Platinmohrschichten vollkommene Schwärzung erzielt, die Schwärzungskorrektion also gegenstandslos. Im Hinblick auf die erheblich verschiedenen Angaben, welche Kurlbaum[1]), Royds[2]), Coblentz[3]), Rubens und Hoffmann[4]) bezüglich der Schwärze von Platinmohr machen, sind aus dem Wunsche heraus, insbesondere für die sorgfältigen Paschen-Gerlachschen σ-Bestimmungen ergänzende Schwärzungsschätzungen zu gewinnen, im Laufe der vorliegenden Untersuchung auch mehrfach Bestimmungen der Platinmohrschwärze für Goldschmelzpunktstrahlung ausgeführt worden. Kurlbaum gibt das Absorptionsvermögen von Platinmohr für Strahlung von 100° C zu 97 % an.

Coblentz und Royds haben ihre Schwärzungsmessungen in der Weise vorgenommen, daß sie die zu untersuchende Schwärzungsschicht und ein besonderes Empfangsinstrument nebeneinander in die konjugierten Punkte eines Halbkugelspiegels brachten und durch Vertauschung nacheinander die direkte Strahlung und die von der Schwärzungsschicht reflektierte Strahlung maßen. Gegen ihre hohen Absorptionswerte (Coblentz 99 % für $\lambda = 0{,}95\ \mu$, 98,7 % für $\lambda = 4{,}4\ \mu$) ist von Kussmann und

---

[1]) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **67**, 846, 1899.

[2]) Th. Royds, Phil. Mag. (6) **21**, 167, 1911; Phys. ZS. **11**, 316, 1910.

[3]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **9**, 305, 323, 1913.

[4]) H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, 424. Nr. 17.

Michel[1]) das Bedenken erhoben worden, daß nicht alle reflektierte Strahlung auf dem Empfänger vereinigt worden sein möchte und daraus zu hohe Absorptionswerte bzw. ein zu niedriger σ-Wert gefunden sei. Rubens und Hoffmann ermittelten die Platinmohrschwärze durch Vergleich ihrer Emission bei 184° C mit derjenigen eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur für verschiedene Spektralbereiche. Sie fanden für den bis 4 μ reichenden kurzwelligen Teil eine maximale Absorption von nur 93,2%, für Strahlung von 6,6 μ 95,4%, für die gesamte Strahlung 95,8%.

Spätere Messungen[2]) ergaben jedoch, daß ihre Ergebnisse auf Schichten von Zimmertemperatur wegen eines Temperaturganges nicht ohne weiteres übertragbar waren.

Bei der vorliegenden Arbeit ist die Schwärzungsmessung frei von diesen Einwänden in ähnlicher Weise wie bei einer früheren Arbeit von Warburg und Müller[3]) dadurch vorgenommen worden, daß bei dem zentral in den Hohlspiegel eingebauten Empfänger die spiegelnde Zusatzschwärzung durch Einschieben einer schwarzen Zwischenhülle ausgeschaltet wurde. Im vorliegenden Falle wurde zu diesem Zweck in die Spiegelhalbkugel ein durchbohrter Trichter aus mit schwarzen Wollfasern beklebtem Papier, sogenannte Tuchtapete, eingesetzt. Wie bereits in jener älteren Untersuchung hervorgehoben wurde, wird bei einer solchen Vergleichsmessung im Fall einer absoluten Strahlungsbestimmung, wie der vorliegender σ-Bestimmung, der zusätzliche Schwärzungseffekt frei von Nebenwirkungen ermittelt. Die damit ausgeführten Vergleichsversuche und Meßreihen (13, 15) ergaben für die Platinmohrschichten durchweg Absorptionswerte von nahe 1% (1,1 bzw. 0,9%) für die benutzte Goldschmelzpunktstrahlung, also ähnlich den Zahlen von Coblentz wesentlich höhere Werte als die von Rubens und Hoffmann nach der Emissionsmethode für das kurzwellige Ultrarot gefundenen[4]).

Die Schwärzungskorrektionen, welche Paschen mit 1,8% für die Gerlachschen Messungen bei 100° eingesetzt hat und Gerlach für seine

[1]) G. Michel u. A. Kussmann, ZS. f. Phys. **18**, 263, 1923.

[2]) K. Hoffmann, ZS. f. Phys. **14**, 301, 1923.

[3]) E. Warburg u. C. Müller, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 249, 1916.

[4]) Bei den durchgeführten Vergleichungen war die Silberspiegelschicht in üblicher Weise durch einen dünnen Zaponlacküberzug gegen Atmosphärilien geschützt. Eine fälschende Absorption der reflektierten langwelligeren Strahlung, die bei der bekannten guten Ultrarotdurchlässigkeit dünner Zaponlackhäutchen nicht wahrscheinlich war, trat jedoch hierdurch nicht ein, wie nach sorgfältiger Entfernung der Lackschicht und der Lösungsmitteldämpfe festgestellt wurde.

Meßreihen bei 450° zuletzt mit etwa 1% angebracht hat, dürften danach soweit möglich, zutreffend geschätzt sein, da ja für die langwelligere Strahlung der niedriger temperierten Strahler eine unvollkommenere Platinmohrabsorption wahrscheinlich ist, als beim Goldschmelzpunkt.

Variation der Wärmeübertragung zwischen Empfängerstreifen und Bolometer.

Bei der vorliegenden Empfängeranordnung erfolgt die Wärmeübertragung auf das als integrierender Indikator dienende Bolometer ähnlich wie bei der grundlegenden Thermosäulenanordnung von Paschen unter Mitbenutzung der sich ausbildenden Luftströmung. Von Rubens und Kussmann[1]) ist es als einwandfreier angesehen worden, die Streifenerwärmung lediglich durch die von seiner Rückseite ausgehende Strahlung mittels eines Mikroradiometers zu messen, obschon hierbei eine wesentliche Einbuße an Empfindlichkeit und die Gefahr vagabundierender Ofenstrahlung in Kauf genommen werden müssen. Um gegenüber diesen Bedenken möglichste Klarheit gewinnen zu können, war bei der vorliegenden Anordnung der Abstand zwischen Empfängerstreifen und Bolometer soweit veränderlich gemacht, daß die unmittelbare Wärmeübertragung durch Luftleitung gegenüber der Wärmestrahlung in erheblichem Maße variiert werden konnte. Wie die Meßreihen 6 bis 9 zeigen, die bei verschiedenen Bolometerabständen (1 bis 6 mm) durchgeführt wurden, wurde hiervon jedoch der σ-Wert nicht beeinflußt, obschon die Bolometerausschläge sehr erheblich zurückgingen. Auch der vorübergehende Einbau einer Hilfsblende zwischen Streifen und Bolometer, welcher die äußersten Streifenenden in gewissem Maß gegenüber dem Bolometer abschirmte, liefert, wie der Vergleich der Meßreihen 27, 28 zeigt, keine die sonstigen Schwankungen übersteigenden größeren Unterschiede.

Endergebnis und Fehlergrenzen.

Für die Berechnung des definitiven σ-Wertes sind angesichts der geringeren Sicherheit, die den ersten Reihen mit indirekter Absorptionskorrektion innewohnt, nur die 17 Meßreihen verwertet worden, die mit den Empfängern II, IV, VII, VIII in gereinigtem Stickstoff unter voller Empfängerschwärzung durchgeführt wurden.

Sie ergeben als Mittelwert und Schlußresultat:

$$\sigma = 5{,}774 \cdot 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2}\,\text{grad}^{-4}.$$

[1]) A. Kussmann, ZS. f. Phys. **25**, 65, 1924.

Da als Fehlergrenzen nach dem Ausschalten der hauptsächlichen Korrektionen für Schwärzung und Absorption nur noch folgende maximale sich entgegenwirkende Unsicherheiten anzusetzen sind:

Fehlergrenze bezüglich	Temperatur (vierte Potenz)	2 ‰
„ „	Diaphragma	1 ‰
„ „	Empfängerfläche	1 ‰
„ „	Strom- und Spannungsmessungen . . .	1 ‰
„ „	Entfernung (quadratisch)	0,2 ‰

dürfte die Gesamtunsicherheit in σ auf weniger als 0,5% anzusetzen sein[1]).

Die Abweichungen der einzelnen σ-Bestimmungen vom Mittelwert zeigt die graphische Übersicht der Fig. 20.

Der gefundene Mittelwert $\sigma = 5{,}774 \cdot 10^{-12}$ steht weitgehend im Einklang mit dem Mittelwert $5{,}767 \cdot 10^{-5}$ erg cm^{-2} sec^{-1} grad^{-5}, den nach der neuesten Zusammenstellung von R. Ladenburg[2]) die nachstehenden neueren σ-Bestimmungen ergeben.

Tabelle 5. Neuere σ-Bestimmungen.

W. Gerlach (1916)[3])	$= 5{,}80 \cdot 10^{-5}$ erg cm^{-2} sec^{-1} grad^{-5}
W. W. Coblentz (1917)[4]). . . .	$= 5{,}722$
K. Hoffmann (1923)[5])	$= 5{,}76$
A. Kussmann (1924)[6]).	$= 5{,}795$
F. Hoare (1928) (1932)[7]). . . .	$= 5{,}737$
C. Müller (1929)[8])	$= 5{,}77$
C. F. Mendenhall (1929)[9]) . . .	$= 5{,}79$

Gegenüber dem indirekten rechnerischen σ-Wert 5,71, welcher sich nach R. Ladenburg (l. c.) aus

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} \quad \text{und} \quad h^3 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c R \infty}$$

[1]) Die aus der einseitigen Strahlungserwärmung des Empfängerstreifens eventuell sich ergebende geringfügige Erhöhung des σ-Wertes, die nach den Berechnungen von Paschen (Ann. d. Phys. (4) **38**, 38, 1912) auf Grund Kurlbaumscher Messungen (ebenda **2**, 546, 1900) höchstens 3‰ betragen könnte, ist bei der vorliegenden σ-Berechnung ebenso, wie dies seitens der übrigen Autoren geschehen ist, offengelassen worden.

[2]) R. Ladenburg, Handb. f. Phys., 2. Aufl., XXIII, [1] 20, 1933.

[3]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **38**, 1, 1912; **50**, 259, 1916 (später durch andere Schwärzungskorrektion noch verbessert).

[4]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **12**, 503, 1916; **15**, 529, 1920.

[5]) K. Hoffmann, ZS. f. Phys. **14**, 315, 1923.

[6]) A. Kussmann, ebenda **25**, 79, 1924.

[7]) F. Hoare, Phil. Mag. **6**, 828, 1928; **13**, 380, 1932.

[8]) C. Müller, ZS. f. Instrkde. **49**, 279, 1929; Handb. d. Experimental-Physik **9**, 444.

[9]) C. Mendenhall, Phys. Rev. **34**, 502, 1929.

gemäß der Flammschen Formel[1])

$$\sigma = \left(\frac{\pi \cdot k}{e}\right)^4 \frac{\frac{e}{mc} \cdot R_\infty}{15\,\pi\, e}$$

ableitet, bleibt allerdings eine die Versuchsfehler übersteigende Differenz bestehen; ebenso gegenüber dem indirekten rechnerischen Mittelwert, welchen mit $\sigma = 5{,}735$ Birge[2]) (1929) als wahrscheinlichsten Wert angibt. Hoare[3]) kommt in seiner kürzlichen Übersicht, indem er auch die älteren Arbeiten heranzieht, die vorliegende, 1929 im Handbuch der Physik bezüglich Methode und Resultat bekanntgegebene Bestimmung nicht berücksichtigt, zu einem näherliegenden experimentellen Mittelwert $\sigma = 5{,}742$. Seine individuelle Bewertung der einzelnen Arbeiten und Mittelbildung dürfte jedoch nicht allseitig überzeugend sein[4]).

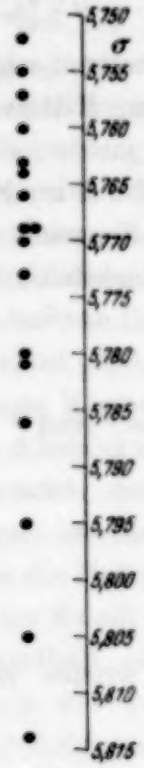


Fig. 20. Verteilung der einzelnen σ-Werte.

Bezüglich des von Hoare selbst in seiner ersten Arbeit (1928) verwendeten Nickelstrahlers erscheint ein kleines Schwärzungsmanko bei der großen Strahleröffnung nicht ausgeschlossen. Auch bleibt unsicher, inwieweit der Wasserdampfkorrektion bei jenen mit hohen Strahlertemperaturen von 717 bis 986° C durchgeführten Messungen Rechnung getragen wurde. Beides würde eine zusätzliche Erhöhung des Hoareschen σ-Wertes bedingen, beispielsweise allein ein mittlerer Wasserdampfgehalt gegebenenfalls eine σ-Erhöhung um etwa 0,5% auf 5,765.

Zusammenfassung.

1. Auf Anregung von Herrn W. Nernst wurde eine Neubestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes durchgeführt, über deren methodische Durchführung und Ergebnis ein Vorbericht im Jahre 1929 im Handbuch der Experimentalphysik **9**, 444—446, gegeben worden ist.

---

[1]) L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 515, 1917.
[2]) R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 1, 1929.
[3]) F. E. Hoare, Phil. Mag. **14**, 445, 1932.
[4]) Vgl. z. B. bezüglich der von Hoare hochbewerteten niedrigen σ-Werte von Kahanowicz und Coblentz die Kritik von W. Gerlach, ZS. f. Phys. **2**, 80, 1920 und die graphische Übersicht von A. Kussmann, ebenda **25**, 80, 1924.

Es wurden, nachdem Vorversuche mit einem thermoelektrischen Differentialkalorimeter vorgenommen waren, zunächst einige der gegen die Kurlbaumsche Bolometermethode erhobenen Einwände an ähnlichen Bolometergittern überprüft. Diese Kontrollen ergaben geringe Fehlermöglichkeiten aus der gegenseitigen Streifenabschirmung und der Beobachtung mittels erster Ausschläge im Sinne der Einwände von Paschen und Gerlach.

2. Für die definitive σ-Bestimmung wurde das von Paschen modifizierte Prinzip des Ångströmschen Pyrrheliometers mit der Abänderung gewählt, daß hinter der durch Kompensationsstrom geheizten geschwärzten Empfängerfolie als integrierender thermischer Indikator anstatt einer linearen Thermosäule ein Flächenbolometer mit variierbarem Abstand angeordnet war. Es wurde hierdurch möglich, breitere genauer ausmeßbare Empfängerstreifen anzuwenden.

3. Als Empfängermaterial wurden statt der üblichen Walzfolien galvanisch hergestellte Folien gleichmäßiger Feinheit aus Nickel, Platin, Silber und Gold mit Nickelzusatz von 0,6 bis 1,5 μ Stärke und etwa 18×19 bzw. 14×18 mm² Fläche verwandt, die durch galvanische Endverstärkungen genaue Längenbegrenzungen erhielten und seitlich durch schräge Silberblenden so abgeschirmt wurden, daß die mit Platinmohr geschwärzte Folie zwecks völliger Schwärzung einwandfrei in eine spiegelnde Halbkugel gesetzt werden konnte.

4. Als Absorptionsvermögen des Platinmohrs allein wurde durch Ausschaltung der Spiegelwirkung für Goldschmelzpunktstrahlung ein Betrag von 99% gefunden.

5. Für die äquivalente elektrische Stromheizung wurde ein neues, rasch arbeitendes Kompensationsverfahren ausgearbeitet, das in gleicher Weise von den Einwänden gegen die Beobachtung mit ersten Ausschlägen wie solchen mit Dauerausschlägen frei ist. Bei diesem Verfahren wird der Empfängerstreifen durch Stromheizung stationär vorgeheizt und dann beim Einsetzen der Streifen*bestrahlung* die Stromheizung soweit abgeschwächt, daß die Streifenerwärmung dieselbe bleibt, also der stationäre Erwärmungszustand erhalten bleibt.

6. Als Strahler diente ein auf Goldschmelzpunkttemperatur durch unmittelbare Schmelzpunkteichungen eingestellter großer Lummer-Kurlbaum-Strahler mit elektrischer Heizung und besonders günstigem Öffnungsverhältnis.

7. Als Diaphragmen wurden, da Voruntersuchungen bei kleinen (6 mm großen) Diaphragmen fälschende Beugungseffekte vermuten ließen, Diaphragmenöffnungen von etwa 10 mm Durchmesser benutzt.

8. Absorptionen im Strahlenweg durch H_2O und CO_2 wurden bei den ersten Versuchsreihen an Hand gesonderter Absorptionsbestimmungen in Rechnung gesetzt, später durch Spülung des gesamten Strahlenganges mit gereinigtem Stickstoff ausgeschaltet.

9. Die Prüfung des Entfernungsgesetzes (zwischen 900 und 600 mm Abstand) ließ keinen Entfernungsgang erkennen. Auch Änderungen des Abstandes zwischen Empfängerfolie und Bolometer ergaben keinen Einfluß auf die σ-Werte.

10. Es wurden insgesamt mit fünf verschiedenen Empfängern und zwei Hauptdiaphragmen 37 Versuchsreihen durchgeführt, davon 17 definitiv in gereinigtem Stickstoff. Diese letzten Reihen lieferten als Mittelwert $\sigma = 5{,}774 \cdot 10^{-12}$ Watt $\cdot$ cm$^{-2} \cdot$ grad^{-4} mit einer geschätzten Gesamtunsicherheit von $\pm$ 0,02. Dieser Wert steht im nahen Einklang mit dem Mittelwert $5{,}767 \cdot 10^{-12}$ der neueren experimentellen σ-Bestimmungen[1]). Gegenüber den rechnerischen indirekten σ-Mittelwerten, welche Birge[2]) mit 5,735 bzw. Ladenburg[3]) mit 5,71 aus anderweitigen Konstantenbeziehungen ableiten, bleibt eine die Versuchsfehler übersteigende Differenz bestehen.

---

[1]) Neueste Zusammenstellung von R. Ladenburg, Handb. d. Phys. 2. Aufl., **23**, 20, 1933.

[2]) R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 1, 1929.

[3]) R. Ladenburg, Handb. f. Phys., 2 Aufl., XXIII, [1] 20, 1933.

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die optischen Eigenschaften photographischer Schichten.

Von **E. Lau** und **J. Johannesson** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

Mit Hilfe eines Kreisgraukeils lassen sich die Streulichterscheinungen in photographischen Schichten gleichzeitig bei allen Schwärzungen untersuchen. Hierbei ergab sich unter Berücksichtigung der Messungen von Heinisch (Institut Prof. Weidert) folgendes: Bei kleinen Schwärzungen überwiegt die Gelatinestreuung. Die Silberkornstreuung hat ein Maximum bei 50% der Schwärzung, was sich auch theoretisch ableiten läßt. Der Anteil des Streulichts an dem gesamten durchgelassenen Licht wird untersucht. Bei der Registrierung starker Schwärzungen muß die Platte mit diffusem Licht beleuchtet werden. Um Bilder an der Schwelle noch auszunutzen, kann man Magnesia auf die Schichtseite der Platte aufrußen und die Platte von der Glasseite in auffallendem Licht beobachten. Hierbei ergibt sich größere Härte und Fortfall der Störungen durch Gelatine.

1. In letzter Zeit sind an mehreren Stellen die optischen Eigenschaften der photographischen Platten, insbesondere auch das durch die photographische Schicht gestreute Licht untersucht worden. Die von Heinisch[1]) angewendete Methode ist die folgende. Es trifft ein nahezu paralleles Lichtbündel auf ein Negativ gleichmäßiger Schwärzung. Auf einem Auffangeschirm wird nun das in verschiedene Richtungen gestreute Licht mit einem Photometer untersucht. Jürgens[2]) hat das gestreute Licht photographisch aufgezeichnet und dann durch Registrierphotometer ausgemessen. Da das Lichtbündel ein verhältnismäßig breites Stück einer Platte durchsetzt, hat die Methode den Vorzug, daß sie einen Mittelwert des von den verschiedenen Stellen der Platte gestreuten Lichtes liefert. Dem steht der Nachteil gegenüber, daß die einzelnen Stellen der Platte nicht getrennt untersucht werden können, und daß jede Schwärzung besonders gemessen werden muß. Wir haben zur Ergänzung des bereits großen Erfahrungsmaterials eine etwas andere Anordnung gewählt (Fig. 1). Eine ausgedehnte Lichtquelle L läßt durch eine Blende B_1 einen Strahlenkegel auf das Negativ N fallen. Dieses

[1]) Paul Heinisch, Untersuchungen über die Zerstreuung des Lichtes durch entwickelte Emulsionen. Dissertation 1931. Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg.

[2]) Rudolf Jürgens, Über die Zerstreuung von Licht in photographischen Negativen. Dissertation, Hamburg 1928.

Negativ wird nun mit Hilfe eines Objektivs durch die Blende B_2 auf einem Schirm S abgebildet. Der Winkel φ gibt den Streuwinkel an. Die ausgezogenen Strahlen a_1 und a_2 begrenzen den das Negativ N direkt durchsetzenden Lichtstrahl. Außerhalb dieses Strahles befindet sich nur Streulicht. Wie man sieht, wird jedem Streuwinkel auch eine bestimmte Stelle der Platte N zugeordnet. An Stelle des Objektivs und des Auffangschirmes kann natürlich auch einfach das menschliche Auge treten. Auf dem Schirm erhält man in der Mitte ein helles Feld, das von ungestreutem Licht herrührt, ringsherum bekommt man das gestreute Licht.

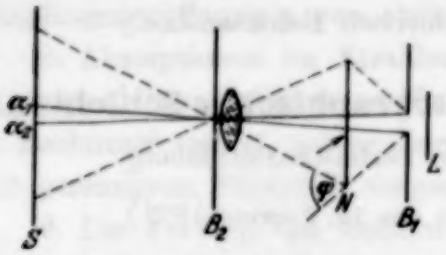


Fig. 1. Strahlengang.

2. *Die durch die Gelatine hervorgerufene Streuung.* Bei den früheren Versuchen fällt auf, daß auch eine unbelichtete entwickelte und fixierte Platte eine erhebliche Streuung besitzt. Wir haben daher zunächst mehrere unbelichtete entwickelte und fixierte Platten untersucht. Wir erhielten dabei folgende Aufnahmen (Fig. 2 und 3) von dem Streulicht bzw. den Streuzentren. Der dunkle Kreis in Fig. 2 und 3 ist das Negativ des auf dem Schirm S in Fig. 1 photographierten Zentrallichtstrahles. Auf Fig. 2 befinden sich in ihm helle Flecke, in Fig. 3, die etwa 60mal solange belichtet ist als Fig. 2, sind die hellen Flecke infolge Überbelichtung verschwunden, und der Zentralstrahl zeigt sich umgeben von dunklen Flecken.

Man sieht, daß die Streuung ausgesprochen von diskreten Stellen der Gelatine herrührt. Das direkte Licht wird an solchen Stellen um den vollen Betrag des gestreuten Lichtes geschwächt. Bei genauerer Betrachtung zeigen sich die streuenden Stellen als kleine nahezu kreisförmige Flächen. Diese erscheinen nicht gleichmäßig dunkel bzw. hell, sondern man sieht aus Fig. 2, daß die Streuung mehr von der inneren Seite dieser Stellen herrührt. Man kann sagen, diese Stellen verhalten sich wie kleine Konkavlinsen (Wassertropfen verhalten sich umgekehrt). Es dürfte sich also im wesentlichen um kleine Poren an der Oberfläche der Gelatine handeln.

Diese durch Gelatine erzeugte Streuung ist mit keiner besonderen Absorption[1]) verbunden. Infolgedessen sind bei Beleuchtung mit diffusem Licht die in Fig. 2 und 3 so deutlichen Streuzentren nicht zu sehen.

Die einzelnen Plattensorten verhalten sich hinsichtlich ihrer Gelatinestreuwirkung sehr verschieden. Sowohl die Größe wie die Zahl und die Form

[1]) Die Gelatineschicht hat natürlich eine gewisse relativ gleichmäßige Absorption, die aber nichts mit der beobachteten Streuung zu tun hat.

der streuenden Flächen ändern sich. Wir wählten für unsere Fig. 2 und 3 eine Platte, bei der das Phänomen am auffälligsten war. Auf die Bedeutung der Gelatinestreuung für den Schwellenwert werden wir nachher hinweisen.

Die durch statistische Dichteschwankungen der Gelatine hervorgerufene Opaleszenzstreuung (v. Smoluchewski-Einstein) ist klein gegenüber der von uns beobachteten Streuung.

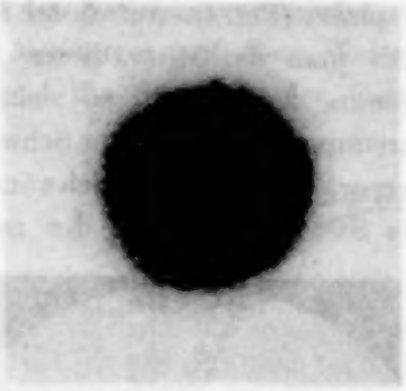


Fig. 2. Photographie (Negativ) des zentralen Lichtstrahls enthält helle, durch Streuung hervorgerufene Flecke.

3. *Untersuchung der Streuphänomene an Silberkörnern, insbesondere Ermittlung des Streumaximums.* Mit unserer Anordnung ist es möglich, die Streuphänomene bei sämtlichen Schwärzungen in allen Streuwinkeln mit einem Male zu übersehen, wenn man einen Kreisgraukeil, wie ihn Gehrcke und Lau[1]) entwickelt haben, als Negativ (*N* in Fig. 1)

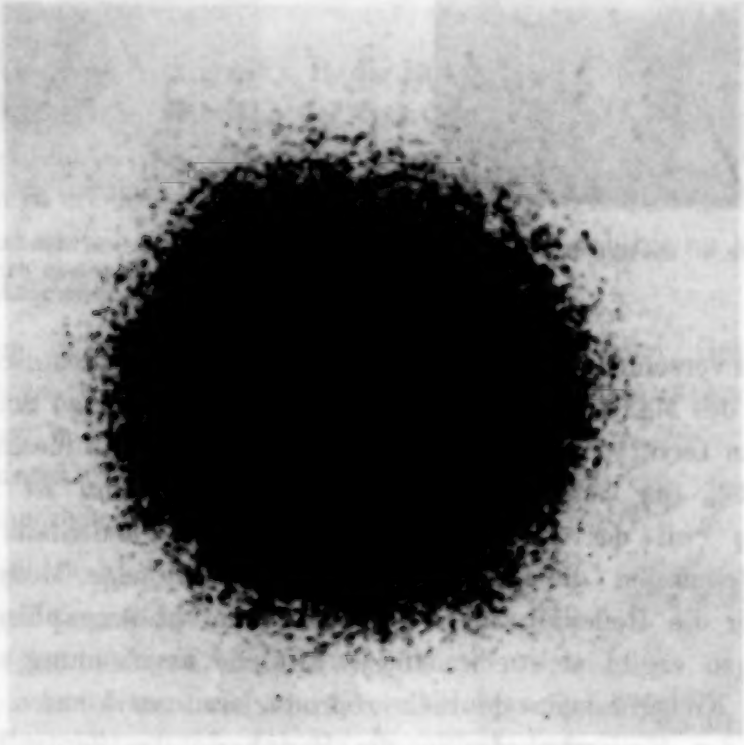


Fig. 3. Der zentrale Lichtstrahl ist auf der Photographie (Negativ) bei langer Belichtung von dunklen Flecken umgeben, die die Streuzentren abbilden.

[1]) E. Gehrcke u. E. Lau, ZS. f. Sinnesphysiol. **53**, 1, 1921. Neuerdings hat Gustav Haase, ZS. f. Instrkde. **52**, 529, 1932, eine neue Methode zur Erzeugung von Kreisgraukeilen angegeben.

benutzt. Man erhält einen solchen, wenn man einen stumpfen diffus strahlenden Kegel aus großer Entfernung beleuchtet und dann photographiert (Fig. 4). Auf dieser Figur haben die Radien gleiche Schwärzung. Hält man die Mitte dieser Aufnahmen in das Zentrallicht unserer Anordnung nach Fig. 1, so sieht man bei den starken Schwärzungen kaum Streuung, bei schwachen Schwärzungen treten die Gelatinestreuphänomene hervor, bei mittleren Schwärzungen sieht man ein deutliches Maximum des Streulichtes längs des ganzen Radius. Wir haben auf einer Anzahl

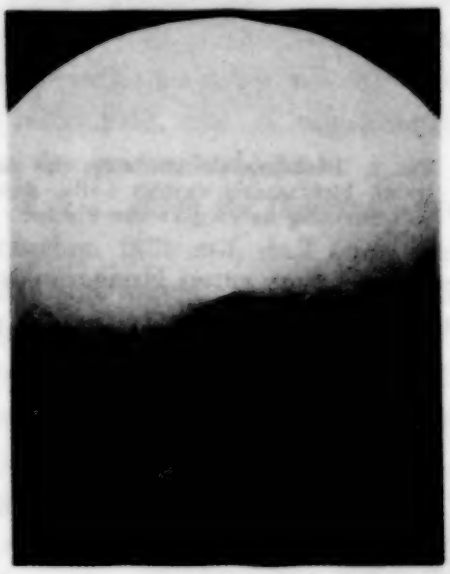


Fig. 4. Kreisgraukeil.

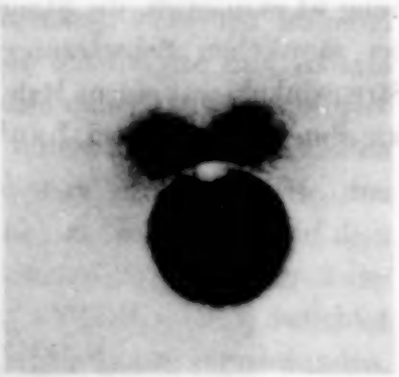


Fig. 5. Streubild des Kreisgraukeils; unterhalb desselben der exzentrisch justierte direkte Lichtfleck.

von Platten verschiedener Art (Andresa, Graphos, Phototechnische Platten) die Stellen des Maximums markiert und die entsprechenden Schwärzungen bei diffusem Licht gemessen. Es stellte sich heraus, daß dieses Maximum bei $50 \pm 4\%$ der Schwärzung liegt. Dieses Maximum ist weitgehend unabhängig von der Korngröße der Emulsion. Jedenfalls lagen bei unseren Messungen die Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit. Bringen wir die Reflexion an der Glasseite der photographischen Platte in Abzug, so ergibt sich etwa 46%. Um die Erscheinung auch in der Mitte des Kreisgraukeils deutlich reproduzieren zu können, haben wir die Mitte des Kreisgraukeils an die Peripherie des Zentrallichtstrahles an die in Fig. 1 durch einen Pfeil gekennzeichnete Stelle gebracht. Es ergibt sich dann Fig. 5. Man sieht auf der dem zentralen Lichtfleck zugewendeten Seite eine unbelichtete Stelle. Diese entsteht auf der Seite der großen Schwärzung des Kreisgraukeils. Die beiden Streumaxima rechts

und links sind deutlich zu erkennen. Allerdings liegt in dem Fall der exzentrischen Beleuchtung das Streumaximum nicht auf einer Geraden, weil der Streuwinkel für die verschiedenen Radien des Keils ein verschiedener ist. Bemerkenswert ist, daß wir bei unseren Messungen auf diese Weise die Streuung des photographischen Kornes und die Streuung der Gelatine

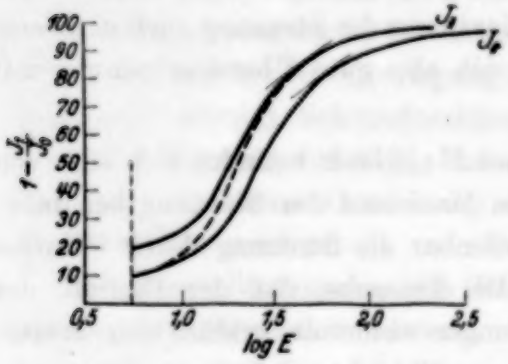


Fig. 6.

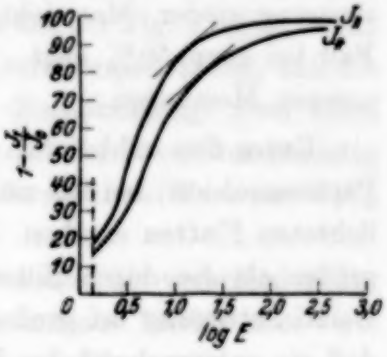


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Schwärzungsprozente bei Durchleuchtung mit parallelem ($J_{||}$) und diffusem ($J_{\#}$) Licht in Abhängigkeit vom Logarithmus der Expositionszeit.

trennen konnten. Wenn wir z. B. die Richtung größter Streuung aufsuchen, so bleibt dabei die Streuung der Gelatine unberücksichtigt, die durch die oben geschilderte grobe Struktur an den Stellen geringer Schwärzung des Graukeils zu erkennen ist, während auf den beiden Radien größter Streuung des Silberkorns die Streuung feinkörniger ist und sich bis an den Rand der Platte zu größeren Streuwinkeln verfolgen läßt.

Unter Berücksichtigung unserer Ergebnisse über Gelatinestreuung läßt sich ein Vergleich mit den Streukurven anderer Autoren anstellen. Wir haben z. B. die von Heinisch gefundenen Schwärzungskurven für paralleles und diffuses Licht umgerechnet in prozentische Schwärzung.

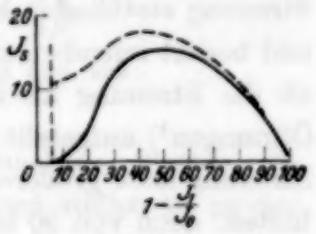


Fig. 8.
Streulicht in Abhängigkeit von der Schwärzung.

Die so erhaltenen Kurven sind in Fig. 6 und 7 wiedergegeben und lassen deutlich den Streuanteil durch den gegenseitigen Abstand der beiden Kurven erkennen. Auf diesen und den folgenden Figuren und im Text bedeutet J_0 das auf eine Platte auffallende Licht, J_1 das hindurchgehende Licht für die Kurve $J_{\#}$, d. h. bei Beleuchtung mit diffusem Licht inklusive des Streulichtes J_s, bzw. für die Kurve $J_{||}$, d. h. bei parallel einfallendem Licht ohne Berücksichtigung von J_s.

In Fig. 6 haben wir auf Grund unserer Überlegungen eine neue gestrichelte Kurve eingezeichnet. Sie gibt an, wie die Kurve für paralleles Licht verlaufen würde, wenn keine Gelatinestreuung vorhanden wäre.

In Fig. 8 ist der Streuanteil des hindurchgehenden Lichtes isoliert wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve bedeutet die Differenz $J_{\parallel} - J_{\nparallel}$ aus Fig. 6. Die ausgezogene Kurve gibt hier die reine Silberkornstreuung wieder. Man sieht, daß das Maximum der Streuung auch in diesem Fall bei etwa 50% liegt. Es ergibt sich also gute Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Unter den zahlreichen Kurven von Heinisch befindet sich eine von Papieremulsion; bei ihr würde sich ein Maximum der Streuung bei unbelichteten Platten ergeben. Hier ist offenbar die Streuung durch Gelatine größer als die durch Silberkörner. Die Tatsache, daß der Einfluß der Gelatinestreuung bei großen Schwärzungen abnimmt, erklärt sich daraus, daß sie entsprechend der Schwärzung geschwächt wird.

4. *Theoretische Deutung des Streumaximums.* Das empirisch gefundene Gesetz, daß die Streuung bei etwa 50% Schwärzung für diffuses Licht ein Maximum hat, läßt sich theoretisch aus dem Babinetschen Prinzip ableiten. Das Babinetsche Prinzip besagt bekanntlich, daß die Beugungserscheinung an einer Öffnung bis auf den Mittelstrahl identisch ist mit der Beugung an einem komplementären Schirm. Die Beugung ausschließlich des Mittelstrahles ist gerade die Streuung, die uns interessiert. Wir machen nun die Annahme, daß von einer gewissen Schwärzung an die Schwärzungsstellen und die dazwischen liegenden Öffnungen eine völlig regellose Gestalt und eine regellose Anordnung auf der Platte haben. Nun ist klar, daß bei einer Schwärzung 0% und bei einer Schwärzung 100% keine Streuung stattfinden kann. Sie ist mithin eine Funktion der Schwärzung und besitzt irgendwo ein Maximum. Nun ist es nach Babinet gleichgültig, ob die Streuung als eine Beugung an den Schwärzungen oder an den Öffnungen[1]) aufgefaßt wird. Danach muß sich von dem Wert 50% an die Streuung nach größeren und kleineren Schwärzungen zu symmetrisch verhalten; denn von 50 bis 0% nimmt die Anzahl der Öffnungen ab und ihre

[1]) Für den Satz von Bridge, der besagt, daß bei einer großen Anzahl N von gleichartigen Löchern das Beugungsbild des einzelnen erhalten bleibt und nur die N-fache Intensität annimmt, ist gegenseitige Überdeckung der Löcher nicht zulässig. In unserem Fall können sich die Körner übereinander lagern. Daß die von v. Laue berechnete Strahlenstruktur des Streulichts auch für die photographische Platte gilt, hat bereits Jürgens (l. c.) bemerkt (M. v. Laue, Berl. Ber. 1914, S. 1144).

Größe zu, d. h. die Streuung nimmt ab; von 50 bis 100% nimmt die Anzahl der schwarzen Stellen ab und ihre Größe zu, d. h. die Streuung nimmt wieder ab. Das Maximum der Streuung muß also gerade bei 50% liegen.

Die Voraussetzung völliger Regellosigkeit gilt nicht streng, weil durch die Korngrößen bei den Schwärzungen die Möglichkeit völliger Regellosigkeit begrenzt wird, während die Zwischenraumgrößen eine Zufallsverteilung haben. Infolgedessen ist die Streukurve, wie sich aus der Fig. 8 ergibt, nicht völlig symmetrisch. Die Überlegung hat ferner zur Voraussetzung, daß die Silberkörner absolut lichtundurchlässig sind. Berücksichtigt man beim empirischen Resultat von 46%, daß ein Teil der Körner etwas durchsichtig ist, so kann die kleine Abweichung von dem theoretischen Wert von 50% dadurch erklärt werden.

Bei unserer Bestimmung des Streumaximums sind die verschiedensten Plattensorten verwendet worden. Der Maximumsatz bleibt also, wie theoretisch zu erwarten, unabhängig von der Korngröße.

5. *Streulicht und Korngröße.* Die Korngröße hat auf die Art der Streuung, abgesehen vom Maximum, jedoch einen großen Einfluß. Das ergibt sich aus den Kurven von Heinisch und Jürgens, die die Streuung in allen Winkeln wiedergeben. In ihnen liegt bei gewissen Winkeln ein schwacher Knick, der von dem ersten Beugungsmaximum an einzelnen Körnern herrührt. Aus dem Beugungsmaximum läßt sich bekanntlich die Korngröße berechnen.

Tabelle 1.

	Mikroskop	Streuung
Porträtplatte	2,5	5
Kinepositivplatte	1,3	3,3
Papieremulsion	0,75	2,0

Mittlere Korngrößen in μ mit dem Mikroskop und aus der Streuung bestimmt.

Aus Heinisch entnehmen wir für die untersuchten Platten die von ihm mit dem Mikroskop gemessene Korngröße und stellen sie in der Tabelle den Korngrößen gegenüber, die wir aus den Knickstellen seiner Streukurven unter der Annahme kreisförmiger Schirme errechnet haben. Wie man sieht, ergibt sich die Korngröße aus dem Beugungsmaximum zwei- bis dreimal so groß als aus mikroskopischen Messungen von Heinisch.

Daß diese Beugungsmaxima nicht scharf ausgeprägt sind, ergibt sich aus der breiten Verteilung der Korngrößen. Auch die Abweichungen gegenüber den mikroskopischen Werten dürften sich so erklären, daß innerhalb

der Kornverteilung auch ein relativ großer Anteil[1]) an sehr großen Körnern bzw Zusammenballungen von Körnern auftritt, deren Bedeutung für das Streulicht besonders ins Gewicht fällt.

Ferner ergibt sich aus den Heinischschen Kurven ein steilerer Kurvenverlauf $\left(\frac{\mathrm{d}J_s}{\mathrm{d}\varphi}\right)$ bei großen Körnern als bei kleinen. Der Satz von Bridge sagt bekanntlich, daß das Beugungsphänomen bei einer großen Anzahl in einer Ebene zufällig verteilter kongruenter und parallel orientierter Löcher dasselbe sei wie das eines einzelnen Loches. Kombiniert man diesen Satz mit dem Babinetschen Prinzip, so ergibt sich, daß das Beugungsphänomen bis auf die Intensität dasselbe sein muß, ob man einen Schirm hat oder sehr viele. Es bleibt also in weiten Grenzen

$$\frac{1}{J_s}\frac{\mathrm{d}J_s}{\mathrm{d}\varphi}$$

für die einzelnen Winkel konstant. Diese Konstanz ergibt sich auch sehr gut aus den Heinischschen Messungen. Nur bei kleinen Schwärzungen pflegen die Streukurven sich zu verändern, und zwar in dem Sinne, als ob bei kleinen Schwärzungen größere Körner auftreten als bei großen Schwärzungen. Das wird auch der Fall sein; denn das von Heinisch benutzte Entwicklungsverfahren läßt die schwach belichteten Platten besser ausentwickeln als die stark entwickelten, weil die pro Korn zur Verfügung stehende Entwicklungsflüssigkeit bei kleinen Schwärzungen größer ist[1]).

Daß die gestreute Intensität bei starken Schwärzungen abnimmt, ergibt sich aus der Abnahme der gesamten zur Verfügung stehenden durchgelassenen Intensität. Der Anteil des gestreuten Lichtes am direkt durchgehenden Licht wächst mit der Korngröße.

6. *Anteil des Streulichts am durchgelassenen Licht.* In Fig. 9 geben wir den Anteil des Streulichtes an dem gesamten hindurchgelassenen Licht in Abhängigkeit von der Schwärzung $1-\frac{J_1}{J_0}$ wieder. Diese Kurve erhielten wir durch Umrechnung der Kurve Fig. 8. Wie man sieht, wächst der Anteil bei mittleren Schwärzungen linear, bei größeren Schwärzungen wächst er schneller, während er bei kleineren etwas zurückbleibt. Das Anwachsen der Kurve bei großen Schwärzungen ergibt sich aus dem exponentiellen Anstieg

[1]) Vgl. W. Meidinger, Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse. S. 71. Herausgeber: M. v. Rohr. Berlin, Julius Springer, 1932.

der Anzahl der mitwirkenden Körner. Dieser Kurvenverlauf entspricht etwa dem Callierschen Gesetz

$$\frac{D''}{D'} = \text{const},$$

wenn es auf Streulichtanteile in Abhängigkeit von der Schwärzung umgerechnet wird, wie wir es in Fig. 10 für const = 1,5 getan haben. Heinisch findet bei kleinen Schwärzungen Abweichungen von diesem Gesetz. Bei Berücksichtigung der Gelatinestreuung bleibt eine Abweichung von diesem Gesetz bestehen aber im umgekehrten Sinne. Diese Abweichung könnte auf die bei kleineren Schwärzungen relativ größere Korngröße (s. oben) zurückzuführen sein.

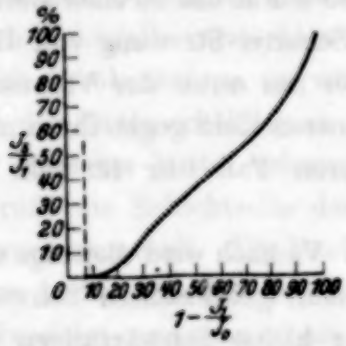


Fig. 9. Prozentischer Streulichtanteil in Abhängigkeit von der Schwärzung.

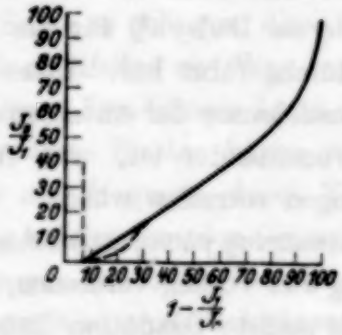


Fig. 10. Ausgezogen: Theoretischer Verlauf des Streulichtanteils in Abhängigkeit von der Schwärzung. Gestrichelt: Empirischer Verlauf des Streuanteils schematisch.

Betrachten wir das mittlere Stück der Kurve Fig. 9 in erster Näherung als eine Gerade, so können wir daraus den Verlauf von J_s in Abhängigkeit von der Schwärzung $1 - \frac{J_1}{J_0}$ (Fig. 8) für mittlere Schwärzungen ermitteln. Es wird nämlich (nach Fig. 9) $J_s = C J_1 (1 - c J_1)$ der Scheitelbogen einer Hyperbel, die ihr Maximum an der Stelle $\frac{dJ_s}{dJ_1} = 0$ hat, d. h. für $J_1 = 45\,\%$ entsprechend unserem obigen Resultat, da sich aus der empirischen Kurve $c = \frac{10}{9}$ ergibt (hierbei ist $J_0 = 1$ angenommen).

Die Kurve Fig. 9 und damit auch Fig. 8 läßt sich in mittlerem Bereich auch theoretisch aus dem Huygensschen Prinzip herleiten für Schwärzungen, bei denen die Streuung als Beugung an Öffnungen auf dunklem Grunde angesehen werden kann. J_z bezeichne die Zentralintensität. Bekanntlich folgt aus dem Kirchhoffschen Integral, daß J_z

proportional mit dem Quadrat f^2 der beugenden Öffnungen ist, während die Gesamtintensität sicherlich proportional der Fläche ist, also $J_2 = af^2$ und $J_1 = J_2 + J_s = bf$; die Konstanten a und b sind deshalb nicht als gleich anzusetzen, weil die Körner nicht alle völlig lichtundurchlässig sind. Daraus folgt unmittelbar eine Hyperbelform für

$$J_s = bf - af^2 = J_1\left(1 - \frac{a}{b^2} J_1\right),$$

wo a/b^2 nahezu gleich 1 und gleich obiger Konstante c ist.

Der Betrachtung liegt die Annahme zugrunde, daß die photographische Schicht als ein ebenes Gebilde aufgefaßt werden kann, an deren Löchern eine reguläre Beugung stattfindet. Wollte man die einzelnen Körner als räumlich verteilte Streuzentren auffassen, so würde das zu einer Berechnung führen, wie sie Debye[1]) für die Debye-Scherrer-Streuung von Röntgenstrahlen durchgeführt hat. Diese gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Ausdehnung der einzelnen Streuzentren klein gegen ihren mittleren Abstand voneinander ist, was für unseren Fall nur für sehr geringe Schwärzungen zutreffen würde.

7. *Ausnutzung photographischer Bilder.* Vielfach wird diejenige optische Anordnung den Vorzug verdienen, die in dem gewünschten Schwärzungsbereich die steilste Gradation liefert. Für kleine Schwärzungen ist dies zweifellos bei parallelem Licht der Fall. Allerdings kann durch den Einfluß der Gelatine verursacht werden, daß die Kurven (Fig. 6 und 7) am Anfang parallel verlaufen. Dann verdient natürlich eine diffuse Beleuchtung den Vorzug, die die Störungen durch die Gelatine eben gerade kompensiert. Für große Schwärzungen ist unter allen Umständen diffuse Beleuchtung die zweckmäßigere[2]). Wie wichtig die Benutzung diffusen Lichtes gerade für sehr große Schwärzungen ist, sieht man besonders in Fig. 9, wo bei starken Schwärzungen der Streuanteil sehr steil anwächst. Als Grenze für die Überlegenheit der diffusen Beleuchtung ist die Gegend anzusehen, bei der die Tangenten der beiden Kurven parallel verlaufen, also von etwa 80% an.

Diese Feststellung hat eine besondere Bedeutung für die Registrierphotometrie. Hier wird bisher ausschließlich nahezu paralleles Licht verwendet, infolgedessen kommen Schwärzungsunterschiede bei großen Schwärzungen nur schlecht zur Darstellung. Das Intensitätsmaximum einer

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

[2]) Bekanntlich sind auch beim Projizieren mit parallelem Licht die Einzelheiten photographischer Bilder in Gegenden großer Schwärzung nicht zu erkennen.

Spektrallinie erscheint daher im Gegensatz zur Betrachtung bei diffusem Licht zu flach, und viele visuell gesehene Einzelheiten bei großer Schwärzung verschwinden auf Registrierphotogrammen vollständig. Es sind daher in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche im Gange, die Beleuchtungsmöglichkeiten bei diesen Apparaten variabel zu gestalten.

Wir haben versucht, die Härte eines photographischen Bildes für kleine Schwärzungen dadurch zu erhöhen, daß das Licht mehrfach durch die Platte geschickt wird. Es hat sich dabei gezeigt, daß es keinen Zweck hat, das Licht mehr als zweimal durch die Platte gehen zu lassen, weil es bei dem Durchgang durch die Gelatine usw. so geschwächt wird, daß die Vielfachen keine Rolle mehr spielen. Bei parallelem Licht haben wir auch bei nur zweifachem Durchgang keinen Vorteil erzielen können, weil die Gelatinestörungen gleichfalls verstärkt werden. Sollte es gelingen, diese Störungen wesentlich herabzusetzen, so würde sich zweifellos ein Weg ergeben, die Schwelle der Platte erheblich zu erniedrigen. Für diffuses Licht ergibt sich ein sehr einfaches Mittel, schwach geschwärzte Platten härter zu machen. Man berußt die Schichtseite der Platte mit Magnesia durch Verbrennen von Magnesiummetall. Die Beobachtung erfolgt von der Glasseite in auffallendem Licht. Hierbei sind die Störungen durch die Gelatineoberfläche radikal beseitigt, und man erhält eine doppelt so große Schwärzung wie bei einfach durchgehendem diffusen Licht. Die Magnesiakörnung selbst ist so fein, daß sie keine Störung hervorruft. Zur optischen Verwertung (z. B. Vergrößerung oder Projektion) der so behandelten Negative eignet sich ein Epidiaskop. Die epidiaskopische Projektion ist dann für kleine Schwärzungen günstiger als die Verwendung der Platten als Diapositiv.

Die Verfasser danken der Notgemeinschaft, daß sie Herrn Johannesson durch ein Stipendium die Teilnahme an der Arbeit ermöglichte.

Zur Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle[1]).

Von **L. Tisza** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1932.)

Es werden die Symmetrieeigenschaften der Ober- und Kombinationsschwingungen mehratomiger Moleküle mit Hilfe der Gruppentheorie untersucht und das theoretische Termschema des Schwingungsspektrums für alle möglichen Symmetrien, d. h. für sämtliche Untergruppen der dreidimensionalen Drehspiegelgruppe angegeben. Es wird dabei auch die Rotationstruktur berücksichtigt und die Auswahlregeln sowohl für das ultrarote wie für das Ramanspektrum mitgeteilt.

§ 1. Einleitung. Die Spektroskopie mehratomiger Moleküle ist bekanntlich sowohl in experimenteller wie theoretischer Hinsicht in ihren Anfängen. Es ist vielfach die Wichtigkeit der Untersuchung der Rotationsschwingungsbanden als eine Vorstufe zu der Deutung der wesentlich komplizierteren Elektronenbanden betont worden[2]). Außerdem ist diese Untersuchung auch von selbständigem Interesse, vor allem wegen ihrer Anwendung auf die Fragen der Strukturchemie.

Der erste Schritt bei der Deutung dieser Spektren ist die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den Schwingungstypen des Moleküls. Nun sehen wir in der Literatur, daß bei dieser Zuordnung der Schwingungsbanden des ultraroten und des Ramanspektrums öfter die Auswahlregeln unbeachtet bleiben, die infolge der Symmetrie des Moleküls bestehen. Es werden auch einfache Regeln vorweggenommen, die sich nicht als allgemein richtig erweisen. So wird z. B. oft stillschweigend angenommen, daß die Oberschwingungen einer inaktiven (aktiven) Schwingung ebenfalls inaktiv (aktiv) sind, oder daß das qualitative Aussehen der Rotationsstruktur, die Polarisationseigenschaften der Obertöne usw. mit denen des Grundtons übereinstimmen und ähnliches.

Da diese Fragen für Grundschwingungen von Molekülen mit Kristallsymmetrie größtenteils gelöst sind[3]), ist es das Ziel vorliegender Arbeit, diese Untersuchungen auf die Ober- und Kombinationsschwingungen, also auf das gesamte Schwingungsspektrum des Moleküls sowie für beliebige

---

[1]) Vorgelegt der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

[2]) Vgl. etwa R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23.

[3]) C. I. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Dissertation Utrecht 1923. Mit gruppentheoretischer Methode bedeutend vereinfacht von E. Wigner, Göttinger Nachr. 1930, S. 133. — Für den Ramaneffekt mit Symmetrieüberlegungen von G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71.

Symmetrie zu erweitern. Es sollen dabei auch die Rotationsstruktur und die Polarisationseigenschaften berücksichtigt werden, die bei der Zuordnung sehr gute Dienste leisten.

Um diese Frage allgemein angreifen zu können, brauchen wir eine Systematik der Schwingungen. Eine solche ist von E. Wigner[1]) mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln gegeben worden. Wigner untersucht ein Molekül, dessen Gleichgewichtslage invariant gegenüber einer Gruppe von Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen ist. Infolge der Symmetrie können die Normalschwingungen entartet sein, und wir erhalten verschiedene Schwingungstypen, zu denen wir je eine irreduzible Darstellung der Gruppe ordnen können[2]). Die Schwingungstypen werden von den Darstellungen vollständig charakterisiert, soweit es auf Symmetrieeigenschaften (z. B. Aktivität) ankommt[3]). Jede andere Charakterisierung, wie etwa die $\parallel$- und $\perp$-Banden von Bennett und Meyer[4]), oder die π-, σ-, s-, a-Banden von Mecke[5]), ist darin als spezieller Fall enthalten.

Vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen. Im ersten, allgemeinen Teil geben wir eine kurze Zusammenfassung des Wignerschen Formalismus (§ 2), wobei nur die klassische Mechanik benutzt wird, es werden die Auswahlregeln mit Hilfe der Quantenmechanik abgeleitet und dabei auch das Ramanspektrum berücksichtigt (§ 3). In § 4 wird eine Methode für die Herleitung des Schwingungstermschemas in beliebigen Spezialfällen entwickelt. In § 5 wird die innere Resonanz zufällig entarteter Terme behandelt und eine einfach anwendbare Bedingung für das Auftreten dieser Erscheinung gegeben. Im speziellen Teil wird eine Übersicht aller in Frage kommender Gruppen gegeben (§ 6), und dann werden die Resultate einzeln für diese mitgeteilt (§ 7). Schließlich wird die Benutzung der Tabellen an dem Beispiel des Acetylens erläutert (§ 8). Der spezielle Teil ist auch selbständig verständlich und soll als Hilfsmittel in konkreten Zuordnungsfragen dienen. Aus diesem Grunde befinden sich in diesem Teil einige Wiederholungen von schon früher Gesagtem.

Es sei noch bemerkt, daß sich die Elektronen-, die Rotations- und die Kernspineigenfunktionen ebenfalls nach den angegebenen Darstellungen

---

[1]) l. c.

[2]) Ganz analog, wie etwa bei Atomen die irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe zu den S-, P-, D-, ...-Termen geordnet werden.

[3]) Wir werden deshalb „Darstellung" oft in einem ähnlichen Sinne wie „Schwingung" gebrauchen.

[4]) W. H. Bennett u. C. H. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928; vgl. auch Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 255.

[5]) l. c.

transformieren. Es ist also nicht schwer, die Resultate für die Elektronenbanden zu verallgemeinern und bei Vorhandensein von gleichen Kernen den Intensitätswechsel für beliebige Fälle zu berechnen. Darauf sei jedoch diesmal nicht eingegangen.

§ 2. Betrachten wir ein N-atomiges Molekül mit Symmetrieeigenschaften. Die Gleichgewichtskonfiguration aller Kerne möge durch die Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen der Gruppe $\mathfrak{G}$ in sich selbst übergeführt werden. Wir sagen kurz, das Molekül läßt die Gruppe $\mathfrak{G}$ zu.

Wir wählen ein molekülfestes Koordinatensystem, lassen also die Rotation zunächst unberücksichtigt und untersuchen bloß die Kernschwingungen in einem Potential U, das ebenfalls die Symmetrie $\mathfrak{G}$ hat. Dazu benutzen wir die Normalkoordinaten

$$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{3N-6}.$$

Es sind deren $3N-6$, da je drei Freiheitsgrade auf die Translation bzw. Rotation entfallen. (Im Falle eines stabförmigen Moleküls hat die Rotation zwei Freiheitsgrade, und wir haben $3N-5$ Normalkoordinaten). Wir betrachten eine Konfiguration des Moleküls, wobei alle Normalkoordinaten bis auf eine, etwa ξ der Frequenz ν_1, verschwinden. Wir nennen diese kurz die Konfiguration ξ und wenden darauf eine Operation R der Gruppe $\mathfrak{G}$ an. Dadurch erhalten wir eine neue Konfiguration $R\xi$ (keine Normalkoordinate!), die offenbar zur selben Frequenz gehört wie ξ, es hat sich ja bloß die räumliche Orientierung geändert. Eine geometrisch identische Konfiguration können wir aber auch derart herstellen, daß wir jedes Atom in der Nähe seiner Gleichgewichtslage belassen. So erhalten wir wieder eine Normalschwingung, die wir $\overline{R}\xi$ nennen und für ein dreiatomiges Molekül mit dreizähliger Symmetrie durch die Fig. 1 veranschaulichen. (Bezüglich der ausführlichen Behandlung sei auf Wigners zitierte Abhandlung verwiesen.) $\overline{R}\xi$ gehört offenbar ebenfalls zur Frequenz ν_1, wir sagen, sie ist mit ξ entartet. Wir können dieses Verfahren fortsetzen, indem wir sämtliche Elemente von $\mathfrak{G}$ auf ξ anwenden. So erhalten wir lauter miteinander entartete, zur Frequenz ν_1 gehörende Normalkoordinaten, von denen

Fig. 1.

$$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_f$$

linear unabhängig und, wie wir annehmen können, orthogonal sein mögen. Die Schwingung ν_1 nennen wir f-fach entartet. Wir wählen nun eine weitere

Normalkoordinate der Frequenz ν_2 und wiederholen das ganze Verfahren. So erhalten wir

$$\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_g,$$

die Normalkoordinaten der g-fach entarteten Frequenz ν_2 usf. Es ist offenbar $f + g + \cdots = 3N - 6$.

$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_f$ seien nun die Normalkoordinaten einer beliebigen Schwingung. Wir sahen, daß $\overline{R}\xi_i (i = 1, 2, \ldots, f)$ eine Normalkoordinate derselben Frequenz ist, muß also durch jene linear ausdrückbar sein:

$$\overline{R}\xi_i = \sum_k D(R)_{ik}\,\xi_k \qquad (i = 1, 2, \ldots, f), \tag{1}$$

wobei die Matrizen $D(R)$ eine Darstellung der Gruppe $\mathfrak{G}$ bilden. Wegen der Orthogonalität der ξ ist $D(R)$ eine orthogonale Matrix (eventuell eine unitäre, wenn wir, wie es oft nützlich ist, auch komplexe ξ zulassen.) Der Operation $\overline{R}$ entspricht also eine Drehung im f-dimensionalen Raum der Normalkoordinaten.

In dieser Weise haben wir zu jeder Frequenz eine Darstellung zugeordnet, die wir als irreduzibel betrachten können. Es sind also höchstens so viele Schwingungstypen möglich, als $\mathfrak{G}$ irreduzible Darstellungen hat.

Die Anzahl der Schwingungen, die zu einer irreduziblen Darstellung gehören, hängt von der Zahl und Lage der Atome ab. Wigner gibt eine einfache Methode an, um diese zu bestimmen.

§ 3. Wir untersuchen jetzt die verschiedenen Schwingungstypen auf ihre Aktivität sowohl im Ultraroten (U. R.-aktiv) wie im Ramanspektrum (Ra.-aktiv).

Für die Ultrarotintensität ist

$$\int \mathfrak{M}_x(\xi)\,\psi_f(\xi)\,\overline{\psi}_g(\xi)\,\mathrm{d}\,\xi \tag{2}$$

maßgebend, wobei $\mathfrak{M}_x$[1]) irgendeine Komponente des elektrischen Dipolmomentes, $\psi_f(\xi)$, $\psi_g(\xi)$ die Oszillationseigenfunktion des Anfang- und Endzustandes und ξ sämtliche Normalkoordinaten bedeutet. Die entsprechenden Darstellungen seien D_f und D_g[2]), ihre direkten Produkte

$$D_f \times D_g = D_1 + D_2 + \cdots\text{[3])}.$$

---

[1]) Die Komponenten von $\mathfrak{M}$ geben wir in einem molekülfesten Koordinatensystem an, ebenso wie die des weiter unten definierten α.

[2]) Bisher haben wir nur von den Normalkoordinaten gezeigt, daß sie sich nach Darstellungen von $\mathfrak{G}$ transformieren. Von den Eigenfunktionen einer Schrödingergleichung mit der Symmetrie $\mathfrak{G}$ gilt das aber bekanntlich ganz allgemein.

[3]) Das Summenzeichen zwischen Darstellungsmatrizen bedeutet hier und im folgenden immer „direkte Summe". D. h. $D_f \times D_g$ zerfällt in die einfachen (irreduziblen) Bestandteile $D_1, D_2, \ldots$

$\mathfrak{M}$ transformiert sich wie ein Vektor. Seine Darstellung sei Δ. Aus den Schurschen Orthogonalitätsrelationen folgt in bekannter Weise, daß (2) dann und nur dann nicht verschwindet, wenn Δ, nach $\mathfrak{G}$ ausreduziert, mindestens eine der Darstellungen $D_1, D_2, \ldots$ enthält. Es sind gerade die einfachen Bestandteile von Δ die Darstellungen der aktiven Schwingungen.

Die Ausreduktion von Δ kann man einfach ausführen, wenn man beachtet, daß sein Charakter

$$\chi(\varphi) = \pm (1 + 2\cos\varphi) \tag{3}$$

ist[1]), wo φ der Drehwinkel ist, der dem betrachteten Gruppenelement entspricht, und das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Gruppenelement eine reine Drehung oder eine Drehspiegelung ist.

Ähnlich können wir das Ramanspektrum behandeln. Statt (2) haben wir jetzt

$$\int \alpha_{xy}(\xi)\, \psi_f(\xi)\, \overline{\psi}_g(\xi)\, \mathrm{d}\xi \tag{4}$$

zu untersuchen. α_{xy} steht hier für irgendeine Komponente der elektrischen Polarisierbarkeit α. Dieser ist ein symmetrischer Tensor, seine Darstellung kann aus der eines Vektors ermittelt werden. Eine besonders einfache Methode wird im nächsten Paragraphen angegeben. In § 7 geben wir die Darstellung von $\mathfrak{M}$ und α in den nach den entsprechenden Gruppen ausreduzierten Formen an. Sie sind drei- bzw. sechsdimensional. Letztere zerfällt in eine ein- und in eine fünfdimensionale Darstellung, welche zu der Placzekschen[2]) Spurstreuung bzw. Anisotropiestreuung Anlaß geben. Natürlich zerfällt die fünfdimensionale Darstellung im allgemeinen noch weiter. Die Ramanlinie setzt sich additiv der Spurstreuung und Anisotropiestreuung zusammen. Die Spurstreuung gibt eine scharfe Linie ohne Rotationsstruktur. Für linearpolarisiertes Einfallslicht ist die Depolarisation $\varrho = 0$. Dagegen entspricht der Anisotropiestreuung eine Linie mit Rotationsstruktur und eine Depolarisation $\varrho = {}^3/_4$.

§ 4. Nach dem vorigen Paragraphen können wir die Aktivität von beliebigen Schwingungsübergängen entscheiden, wenn wir die einfachen Bestandteile des direkten Produktes der Darstellungen vom Anfangs- und Endzustand kennen. Diese wollen wir nun bestimmen und betrachten wieder ein N-atomiges Molekül mit den Normalkoordinaten

$$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_f, \eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_g, \ldots \tag{5}$$

und den entsprechenden Darstellungen $D_f, D_g, \ldots$ Durch unitäre Transformationen in den $\xi_1, \ldots, \xi_f, \eta_1, \ldots, \eta_g, \ldots$-Räumen können wir immer

[1]) Siehe z. B. E. Wigner, l. c.

[2]) l. c.; vgl. auch G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. im Erscheinen.

erreichen, daß $D_f(R), D_g(R), \ldots$ *für ein vorgegebenes* R auf Hauptdiagonale sein sollen

$$D_f(R) = \begin{pmatrix} a_1, & 0, & \ldots, & 0 \\ 0, & a_2, & \ldots, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0, & 0, & \ldots & a_f \end{pmatrix}, \quad D_g(R) = \begin{pmatrix} b_1, & 0, & \ldots, & 0 \\ 0, & b_2, & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0, & 0, & \ldots & b_g \end{pmatrix}, \quad \ldots \tag{6}$$

Die Charaktere der Darstellungen sind unabhängig vom Koordinatensystem. Sie sind also

$$\chi_f(R) = \sum_{i=1}^{f} a_i, \qquad \chi_g(R) = \sum_{k=1}^{g} b_k, \ldots \tag{7}$$

Indem wir die neuen Koordinaten unverändert mit (5) bezeichnen, erhalten wir jetzt statt der Transformationsformeln (1) einfacher

$$\bar{R}\xi_i = a_i \xi_i, \quad \bar{R}\eta_k = b_k \eta_k, \quad \ldots \qquad \begin{Bmatrix} i = 1, 2, \ldots, f \\ k = 1, 2, \ldots, g \\ \ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} \tag{1a}$$

Wir betrachten jetzt die Schrödingergleichung des Moleküls. Das Koordinatensystem sei wieder molekülfest, und die Elektroneneigenfunktion sei abseparіert, da wir nur Schwingungsbanden betrachten. Dabei nehmen wir an, daß sich die Elektroneneigenfunktion nach der identischen Darstellung transformiert[1]). In nullter Näherung sei das Potential harmonisch. Die Schrödingergleichung ist dann in den Normalkoordinaten separierbar, und die Eigenfunktionen nullter Näherung sind:

$$\psi^{(0)} = e^{-\alpha_\xi r_\xi^2} H_{n_1}(\xi_1), \ldots, H_{n_f}(\xi_f)\, e^{-\alpha_\eta r_\eta^2} H_{m_1}(\eta_1), \ldots, H_{m_g}(\eta_g) \ldots, \tag{8}$$

wo H_k das k-te Hermitesche Polynom,

$$r_\xi^2 = \xi_1^2 + \cdots + \xi_f^2, \quad r_\eta^2 = \eta_1^2 + \cdots + \eta_g^2 \ldots$$

und α_ξ bzw. $\alpha_\eta \ldots$ eine Konstante ist. Der entsprechende Energiewert wird

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= (n_1 + \tfrac{1}{2} + \cdots + n_f + \tfrac{1}{2})\, h\nu_1 + (m_1 + \tfrac{1}{2} + \cdots + m_g + \tfrac{1}{2})\, h\nu_2 + \cdots \\ &= \left(n + \frac{f}{2}\right) h\nu_1 + \left(m + \frac{g}{2}\right) h\nu_2 + \cdots, \end{aligned} \tag{9}$$

wobei

$$n_1 + \cdots + n_f = n, \quad m_1 + \cdots + m_g = m, \ \ldots$$

[1]) Das wird wohl oft der Fall sein. Die Annahme bedeutet übrigens keine wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit. Trifft sie nämlich nicht zu, so muß man bloß das direkte Produkt der Darstellungen der Schwingungs- und der Elektroneneigenfunktionen bilden.

die Quantenzahlen der Schwingung und $\nu_1, \nu_2, \ldots$ die Grundfrequenzen sind. Wenn (9) mit dem Grundzustand kombiniert, erhalten wir eine Linie der Frequenz

$$n\nu_1 + m\nu_2 + \cdots$$

Wir betrachten zunächst die Obertöne. Es sei also $n \neq 0$, $m = 0, \ldots$ Die Eigenfunktion wird jetzt, wenn man die Nullpunktsschwingung der nicht angeregten Normalschwingungen wegläßt,

$$\psi^{(0)} = e^{-a\sum r_i^2} H_{n_1}(\xi_1) \ldots H_{n_f}(\xi_f). \tag{8a}$$

Die Energie

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{f}{2}\right) h\nu_1. \tag{9a}$$

$E_n^{(0)}$ hängt also nur von n ab und ist so vielfach entartet, wie man n als die Summe von f nicht negativen ganzen Zahlen mit Berücksichtigung der Reihenfolge darstellen kann[1]).

Bei der Anwendung der Gruppe $\mathfrak{G}$ transformieren sich die Eigenfunktionen (8a) mit $\sum_{i=1}^{f} n_i = n$ nach einer Darstellung von $\mathfrak{G}$, die wir mit $[D_f^n(R)]$ bezeichnen wollen. Der dazugehörige Charakter sei $[\chi_f^n(R)]$. Wenn wir nun die anharmonischen Glieder im Potential berücksichtigen, wird die Energie $E_n^{(0)}$ aufspalten, aber nur so weit, wie es die Symmetrie erlaubt. Da das Potential U die Gruppe $\mathfrak{G}$ zuläßt, müssen sich auch die gestörten Eigenfunktionen nach deren Darstellungen transformieren. Wir müssen also $[D_f^n(R)]$ nach $\mathfrak{G}$ ausreduzieren. Zu diesem Zweck rechnen wir zuerst den Charakter $[\chi_f^n(R)]$ aus.

Da der Faktor $e^{-a\sum r_i^2}$ invariant gegenüber $\mathfrak{G}$ ist, genügt es, die Polynome

$$H_{n_1}(\xi_1) H_{n_2}(\xi_2) \ldots H_{n_f}(\xi_f) = \text{const}\, \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \ldots \xi_f^{n_f} + \cdots$$

zu untersuchen. Nach dem einzigen Glied n-ten Grades folgen Glieder niedrigeren Grades. Bei der linearen Transformation (1) bzw. (1a) transformieren sich die Glieder gleichen Grades untereinander. Insbesondere gilt das für die Glieder

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \ldots \xi_f^{n_f} \quad \text{mit} \quad n_1 + n_2 + \cdots + n_f = n. \tag{10}$$

Diese bestimmen aber eindeutig die Polynome

$$H_{n_1}(\xi_1) H_{n_2}(\xi_2) \ldots H_{n_f}(\xi_f),$$

[1]) Man rechnet leicht nach, daß dies $\binom{n+f-1}{f-1}$ ist.

die sich also genau so transformieren müssen. Es genügt demnach, (10) zu untersuchen[1]). Bei der Anwendung von (1a) transformieren sich diese

$$\bar{R}\,\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\dots\xi_f^{n_f} = a_1^{n_1}a_2^{n_2}\dots a_f^{n_f}\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\dots\xi_f^{n_f}.$$

Der Charakter der Darstellung ist also

$$[\chi_f^n(R)] = \sum a_1^{n_1}a_2^{n_2}\dots a_f^{n_f}, \tag{11}$$

wobei die Summation über sämtliche nichtnegative Werte von $n_1, n_2, \dots, n_f$ zu erstrecken ist, für welche $n_1 + n_2 + \dots + n_f = n$ gilt.

(11) wird ausführlicher geschrieben:

$$[\chi_f^n(R)] = \sum{}' a_1^n + \sum{}' a_1^{n_1}a_2^{n_2} + \dots + \sum{}' a_1^{n_1}a_2^{n_2}\dots a_f^{n_f}, \tag{11a}$$

wo

$$\sum{}' a_1^{n_1}a_2^{n_2}\dots a_k^{n_k}$$

die Summe von sämtlichen Monomen n-ten Grades der $a_1, a_2, \dots, a_f$ ist, die genau k verschiedene Faktoren enthalten.

Wir können also $[\chi_f^n]$ aus den Matrixelementen $a_1, a_2, \dots, a_f$ der Darstellung D_f berechnen. Diese sind aber im allgemeinen selbst nicht bekannt[2]), sie haben übrigens einzeln auch keine invariante Bedeutung. Bekannt ist dagegen der Charakter von $D_f(R)$

$$\chi_f(R) = a_1 + a_2 + \dots + a_f,$$

und als bekannt können wir auch einzelne Ausdrücke betrachten, die daraus leicht zu berechnen sind, z. B.

$$a_1^k + a_2^k + \dots + a_f^k,$$

wo k eine positive ganze Zahl ist. Es ist nämlich

$$a_1^k + a_2^k + \dots + a_f^k = \chi(R^k). \tag{12}$$

Diesen Ausdruck bekommen wir also, wenn wir R^k nach der Gruppenmultiplikation bilden und den zu diesem Element gehörenden Charakter nehmen.

Mit diesem Ausdrücken wollen wir nun $[\chi_f^n]$ herstellen. Es ist z. B. für $n = 2$

$$[\chi_f^2] = \sum{}' a_1^2 + \sum{}' a_1 a_2 = \frac{(\sum{}' a_1)^2 + \sum{}' a_1^2}{2} = \frac{[\chi(R)]^2 + \chi(R^2)}{2}. \tag{13}$$

[1]) Insbesondere sehen wir, daß sich die Eigenfunktionen der mit einem Quant angeregten Schwingung, wie $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_f$, also wie die Normalkoordinaten selbst transformieren. Es war also auch vom Standpunkt der Wellenmechanik berechtigt, in diesem Fall die klassische Mechanik zugrunde zu legen.

[2]) Für Moleküle mit Kristallsymmetrie wurden sie von Placzek (l. c.) angegeben.

Im allgemeinen Fall geben wir nun eine $(f-1)$-gliedrige Rekursionsformel an. Zu diesem Zweck bilden wir die Produkte:

$$\left.\begin{aligned}
A_1 &= [\chi_f^{n-1}]\sum{}' a_1 = \sum{}' a_1^n + 2\sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} + \cdots \\
&\quad + (f-1)\sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_{f-1}^{n_f-1} + f\sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_f^{n_f}, \\
A_2 &= [\chi_f^{n-2}]\sum{}' a_1 a_2 = \sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} + \cdots \\
&\quad + \binom{f-1}{2}\sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_{f-1}^{n_f-1} + \binom{f}{2}\sum{}' a_1^{n_1} a^{n_2} \ldots a_f^{n_f}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
A_{f-1} &= [\chi_f^{n-f+1}]\sum{}' a_1 a_2 \ldots a_{f-1} \\
&= \sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_{f-1}^{n_f-1} + \binom{f}{f-1}\sum{}' a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_f^{n_f}.
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Aus (11a) und (14) folgt

$$[\chi_f^n] = \frac{1}{f}[(f-1)A_1 - (f-2)A_2 + \cdots + (-1)^f A_{f-1} + \sum{}' a_1^n]. \quad (15)$$

(15) ist eigentlich eine Zusammenfassung von Rekursionsformeln, die wir erhalten, wenn wir darin der Reihe nach $f = 2, 3, 4 \ldots$ setzen. (Der Fall $f = 1$ ist trivial. Es ist $[\chi_1^n] = (\chi_1)^n$.) Diese Rekursionsformeln sind 1, 2, 3, ...-gliedrig. Ihre Anwendung setzt also die Kenntnis von folgenden Ausdrücken voraus:

$$[\chi_f^1], [\chi_f^2], \ldots, [\chi_f^{f-1}] \quad \text{und} \quad \sum{}' a_1, \sum{}' a_1 a_2, \ldots, \sum{}' a_1 a_2 \ldots a_{f-1}.$$

Die letzteren können wir mit Hilfe des polynomialen Satzes für jedes f berechnen. Die höchste Entartung, die vorkommen kann, ist, wie wir sehen werden $f = 5$. Für $f = 2, 3, 4, 5$ geben wir die nötigen Ausdrücke explizite an:

$$\left.\begin{aligned}
&[\chi_f^1(R)] = \chi_f(R); \qquad \sum{}' a_1 = \chi_f(R); \\
&[\chi_f^2(R)] = \tfrac{1}{2}\{[\chi_f(R)]^2 + \chi_f(R^2)\}; \quad \sum{}' a_1 a_2 = \tfrac{1}{2}\{[\chi_f(R)]^2 - \chi(R^2)\}, \ f > 2; \\
&\left.\begin{aligned}
[\chi_f^3(R)] &= \tfrac{1}{6}\{[\chi_f(R)]^3 + 3\chi_f(R)\chi_f(R^2) + 2\chi_f(R^3)\} \\
\sum{}' a_1 a_2 a_3 &= \tfrac{1}{6}\{[\chi_f(R)]^3 - 3\chi_f(R)\chi_f(R^2) + 2\chi_f(R^3)\}
\end{aligned}\right\} \ f \geqq 3; \\
&\left.\begin{aligned}
[\chi_f^4(R)] &= \tfrac{1}{24}\{[\chi_f(R)]^4 + 6[\chi_f(R)]^2\chi_f(R^2) + 8\chi_f(R)\chi_f(R^3) \\
&\qquad + 3[\chi_f(R^2)]^2 + 6\chi_f(R^4)\} \\
\sum{}' a_1 a_2 a_3 a_4 &= \tfrac{1}{24}\{[\chi_f(R)]^4 - 6[\chi_f(R)]^2\chi_f(R^2) + 8\chi_f(R)\chi_f(R^3) \\
&\qquad + 3[\chi_f(R^2)]^2 - 6\chi_f(R^4)\}
\end{aligned}\right\} \ f \geqq 4,
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

wie man leicht verifizieren kann. Mit (15) und (16) können wir die Charaktere der Obertöne eines beliebigen Schwingungstyps ausrechnen.

Wir kehren jetzt zu dem allgemeinen Term mit der Energie

$$\left(n+\frac{f}{2}\right)h\nu_1+\left(m+\frac{g}{2}\right)h\nu_2+\cdots$$

zurück. Die zugehörigen Eigenfunktionen (8) transformieren sich offenbar wie die Produkte

$$\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\ldots\xi_f^{n_f}\eta_1^{m_1}\eta_2^{m_2}\ldots\eta_g^{m_g}\ldots$$

Bei Anwendung von (1a) erhält man

$$\bar{R}\,\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\ldots\xi_f^{n_f}\eta_1^{m_1}\eta_2^{m_2}\ldots\eta_g^{m_g}\ldots$$
$$=a_1^{n_1}a_2^{n_2}\ldots a_f^{n_f}b_1^{m_1}b_2^{m_2}\ldots b_g^{m_g}\ldots\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\ldots\xi_f^{n_f}\eta_1^{m_1}\eta_2^{m_2}\ldots\eta_g^{m_g}\ldots$$

Der Charakter der entsprechenden Darstellung ist

$$\sum_{n_i}\sum_{m_k}a_1^{n_1}a_2^{n_2}\ldots a_f^{n_f}b_1^{m_1}b_2^{m_2}\ldots b_g^{m_g}\ldots$$
$$=\sum_{n_i}a_1^{n_1}a_2^{n_2}\ldots a_f^{n_f}\sum_{m_k}b_1^{m_1}b_2^{m_2}\ldots b_g^{m_g}\ldots=[\chi_f^n][\chi_g^m]\ldots,$$

wobei $\sum_{n_i}, \sum_{m_k}, \ldots$ die Summation über sämtliche nichtnegativen Exponenten bedeutet, für welche $n_1+n_2+\cdots+n_f=n$, bzw. $m_1+m_2+\cdots+m_g=m$ ist. Die Darstellung, die zu der Energie (9) gehört, ist also das direkte Produkt der Darstellungen $[D_f^n]$, $[D_g^m]$, ... Wir bezeichnen sie in üblicher Weise:

$$[D_f^n]\cdot[D_g^m]\times\cdots$$

Insbesondere ist die Darstellung der Kombinationsschwingung $\nu_1+\nu_2: D_f\times D_g$ und sein Charakter $\chi_f\chi_g$. Somit haben wir den Charakter des allgemeinen Schwingungsterms bestimmt und bezeichnen ihn kurz mit χ. Die zugehörige Darstellung ist im allgemeinen nicht irreduzibel und muß noch mit Hilfe der bekannten Formel

$$C_i=\frac{1}{N_{\mathfrak{G}}}\sum_R\chi(R)\,\chi_i(R) \tag{17}$$

ausreduziert werden. Hierbei gibt C_i an, wie oft die irreduzible Darstellung χ_i in der ausreduzierten Form von χ vorkommt. Die Summation ist über sämtliche Gruppenelemente zu erstrecken. $N_{\mathfrak{G}}$ ist deren Anzahl.

Wir haben nun die einfachen Bestandteile der Darstellung eines beliebigen Schwingungsterms hergestellt und können auf Grund von § 3 einfach über seine Aktivität entscheiden[1]). Wenn mehrere einfache Be-

[1]) Wenn wir über die Aktivität eines Schwingungsterms sprechen, ist immer der Übergang zum Grundzustand gemeint. Es genügt, für jeden Term die Aktivität in diesem Sinne zu kennen, da sich der Schwingungsgrundzustand nach der identischen Darstellung transformiert und infolgedessen ein Übergang $D_f\to D_g$ dann und nur dann erlaubt ist, wenn $D_f\times D_g$ aktiv ist.

standteile der Darstellung aktiv sind, tritt bei hinreichender Anharmonizität eine Aufspaltung in diese aktiven Bestandteile ein[1]).

Da wir das Koordinatensystem molekülfest gewählt haben, bleibt dabei eine Aufspaltung unberücksichtigt, die infolge der Wechselwirkung von Oszillation und Rotation auftreten kann. Dieser Effekt kann wohl meistens vernachlässigt werden, erreicht aber in einzelnen Fällen, wenn der Schwingung ein Drehimpuls zukommt, und dieser mit der Rotationsachse zusammenfällt, einen besonders großen Wert[2]).

In § 7 geben wir für alle Gruppen die Darstellungen der niedrigen Obertöne und die direkten Produkte von je zwei irreduziblen Darstellungen an.

Es kommen dabei auch die direkten Produkte der Form $D \times D = D^2$ vor. Es ist zu beachten, daß D^2 die Darstellung der Kombinationsschwingung von zwei *verschiedenen* Schwingungen ist, die beide zur selben Darstellung D gehören. Wenn beide Schwingungen die gleichen sind, haben wir eigentlich eine Oberschwingung mit der Darstellung $[D^2]$. Der Unterschied wird besonders klar für den speziellen Fall, daß $D = \Delta$ die Darstellung eines Vektors ist. Δ^2 ist dann die Darstellung eines Tensors zweiter Stufe, hingegen $[\Delta^2]$ die Darstellung eines *symmetrischen* Tensors.

Da die Polarisierbarkeit α ein symmetrischer Tensor ist, ist seine Darstellung $[\Delta^2]$. Wir erhalten sie aus der Darstellung des elektrischen Momentes, wie die Darstellung des ersten Obertons aus der des Grundtons.

§ 5. Wir haben bisher eine Übersicht über sämtliche Schwingungsterme und ihre Aktivität erhalten, wir müssen aber noch eine Erscheinung berücksichtigen, die das Termschema wesentlich verändern kann. Das ist die Resonanz zufällig entarteter Schwingungsterme, wie sie zuerst von Fermi[3]) zur Deutung des Ramanspektrums von CO_2 herangezogen wurde.

Es seien D_f und D_g die Darstellungen von zwei zusammenfallenden Schwingungstermen mit den Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_f$ bzw. $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_g$. Als nullte Näherung nehmen wir harmonisches Potential und genau zusammenfallende Frequenzen an. Diese ist also $f + g$-fach entartet. Als Störung V führen wir die Anharmonizität ein. Sie hat die

[1]) Der Term spaltet natürlich unbeachtet der Aktivität in seine einfache Bestandteile auf, aber in den Rotationsschwingungsspektren sind nur die aktiven Teilbanden vorhanden. In den Elektronenbanden sind jedoch auch die übrigen zu berücksichtigen. Diese weisen also auch in dieser Hinsicht eine größere Komplexität auf.

[2]) Für das Methan und die Methylhalide sind diese Verhältnisse näher untersucht worden. Vgl. E. Teller u. L. Tisza, ZS. f. Phys. **73**, 791, 1932.

[3]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.

Symmetrie der Gruppe $\mathfrak{G}$. Wenn D_f und D_g keine gemeinsamen irreduziblen Bestandteile haben, ist

$$\int V \psi_i \varphi_k \, d\xi = 0.$$

Die Schwingungen D_f und D_g spalten also ganz unabhängig in ihre einfachen Bestandteile auf.

Wenn aber D_f und D_g mindestens eine gemeinsame irreduzible Darstellung D enthalten, so „vermischen sich" die entsprechenden Eigenfunktionen, wir haben Resonanz und eine beträchtliche Aufspaltung der zufälligen Entartung, wie bei Fermi ausgerechnet wurde. Im Spektrum wird das natürlich nur dann beobachtet, wenn die der Darstellung D entsprechende Schwingung U. R.-aktiv bzw. Ra.-aktiv ist.

Das scheint im Gegensatz mit der üblichen Behauptung zu sein, daß eine inaktive Frequenz, durch Wechselwirkung mit einer aktiven, selbst im Spektrum erscheinen kann. Es ist aber folgendes zu beachten: Wenn wir eine Frequenz als aktiv bezeichnen, ist damit bloß gesagt, daß der Übergang aus Symmetriegründen nicht verboten ist, er kann jedoch durchaus von geringer, aber praktisch verschwindender Intensität sein.

§ 6. Wir wollen nun die gewonnenen Ergebnisse auf die einzelnen Untergruppen der dreidimensionalen Drehspiegelgruppe anwenden.

Betrachten wir erst die eigentlichen Drehgruppen, ohne Spiegelungen. Kontinuierliche gibt es deren nur zwei: Erstens die Gruppe der zweidimensionalen Drehungen um eine Achse (C_∞) und zweitens D_∞[1]), das wir aus C_∞ erhalten, indem wir dazu die zur Achse senkrechten zweizähligen Drehungen adjungieren.

Außer diesen kommen nur diskrete Untergruppen vor. Bekanntlich[2]) sind diese die folgenden: Drehungen um eine p-zählige Achse (C_p), die p-zählige Diedergruppe (D_p) und die Gruppe der Deckoperationen der regulären Körper, d. h. die Tetraeder (T), die Oktaeder (O) und die Ikosaedergruppe (I).

Betrachten wir nun die Spiegelungsgruppen. Hierher gehören: die Inversion (C_i), die Spiegelebene (C_s) und die p-zählige Drehspiegelachse (S_p). Schließlich müssen die Spiegelungsgruppen noch mit den eigentlichen Drehgruppen kombiniert werden.

Wenn ein System zwei Gruppen $\mathfrak{G}_1$ und $\mathfrak{G}_2$ zuläßt, müssen wir zwei Fälle unterscheiden.

---

[1]) Diese Bezeichnungen wählten wir, um der Analogie mit C_p, D_p (s. unten) gerecht zu werden.

[2]) Felix Klein, Vorlesungen über das Ikosaeder. S. 115.

a) Die Elemente von $\mathfrak{G}_1$ sind mit denen von $\mathfrak{G}_2$ vertauschbar. Die Symmetriegruppe des Systems ist das direkte Produkt $\mathfrak{G}_1 \times \mathfrak{G}_2$[1]). Zu jedem Term gehört sowohl eine Darstellung von $\mathfrak{G}_1$ wie von $\mathfrak{G}_2$. Ein Übergang ist verboten, wenn er *entweder* wegen $\mathfrak{G}_1$ *oder* wegen $\mathfrak{G}_2$ verboten ist. In diesem Fall genügt es also, $\mathfrak{G}_1$ und $\mathfrak{G}_2$ einzeln zu behandeln. Beispiele für diesen Fall sind: 1. Die Kombination einer reinen Drehgruppe mit der Inversion, 2. die Kombination von C_p bzw. D_p mit einer zur Achse senkrechten Spiegelebene (σ_h).

b) Die Elemente von $\mathfrak{G}_1$ sind nicht mit allen Elementen von $\mathfrak{G}_2$ vertauschbar. Die Kombination von $\mathfrak{G}_1$ und $\mathfrak{G}_2$ gibt eine wesentlich neue Gruppe, die wir selbständig untersuchen müssen. Die eine Gruppe sei z. B. C_p oder S_p, die andere die Spiegelung an einer Ebene, die *durch* die Achse geht (σ_v). Das gibt die wesentlich neue Gruppe C_{pv} bzw. S_{pv}.

Es sind Moleküle, bei denen eine sogenannte zufällige Entartung auftritt, die nicht aus der Symmetrie, sondern daraus folgt, daß die Schrödingergleichung des Systems reell ist und zu einem einfachen der Gruppe $\mathfrak{G}$ zufolge nicht entarteten Eigenwert eine komplexe Eigenfunktion gehört. Dann wird die konjugiert komplexe Funktion eine Eigenfunktion desselben Eigenwertes[2]). Physikalisch ist zwischen der notwendigen und dieser zufälligen Entartung kein wesentlicher Unterschied. Im allgemeinen können wir die Gruppe derart erweitern, daß die Entartung dann als Folge der Symmetrie auftritt. Betrachten wir etwa C_∞. Die einreihigen Darstellungen $e^{il\varphi}$, $e^{-il\varphi}$ sind miteinander zufällig entartet. Wenn wir die Gruppe mit der Spiegelung σ_v zu $C_{\infty v}$ erweitern, tritt statt dieser eine zweireihige Darstellung mit dem Charakter

$$e^{il\varphi} + e^{-il\varphi} = 2\cos l\varphi$$

auf. Wir können also $C_{\infty v}$ statt C_∞ untersuchen, doch ist folgendes zu beachten: $C_{\infty v}$ hat Darstellungen, die sich bloß darin unterscheiden, daß sie bei Anwendung von σ_v gerade bzw. ungerade sind. (Die Darstellungen A_1 und A_2 in § 7, 2.) Als Darstellungen von C_∞ muß man diese freilich identifizieren. Ein ähnliches Verhältnis ist zwischen C_p und C_{pv} bzw. T und T_d (Tetraederdrehspiegelgruppe). Bei diesen ist es ebenfalls überflüssig, die ersteren zu untersuchen.

---

[1]) Das ist nicht zu verwechseln mit dem direkten Produkt von Darstellungen.

[2]) Wigner hat diese Entartung auf die Symmetrieoperation der „Zeitumkehrung" zurückgeführt (vgl. Göttinger Nachr., im Druck).

Schließlich haben wir also folgende Gruppen zu behandeln:

1. Inversion (C_i) und Spiegelung (C_s).
2. Zweidimensionale Drehspiegelgruppe ($C_{\infty v}$, D_∞).
3. p-zählige Achse.
   a) p ungerade (C_{pv}, D_p),
   b) p gerade (C_{pv}, D_p, S_{pv}).
4. Oktaeder- und Tetraedergruppe (O, T_d).
5. Ikosaedergruppe (J).

Dementsprechend ist § 7 in fünf Punkte eingeteilt. Es kommen in jedem Punkte erst die Klassen der entsprechenden Gruppe mit den Charakteren von sämtlichen irreduziblen Darstellungen[1]). Isomorphe Gruppen haben dieselben Darstellungen, wir behandeln sie stets parallel.

Die Bezeichnungen der Klassen sind:

E = Einheit,

$C_\infty(\varphi)$, kurz $C(\varphi)$ Drehung um eine Achse um φ,

$2C_\infty(\varphi)$ „ $2C(\varphi)$ „ „ „ „ „ $\pm\varphi$,

C_p^k „ C^k „ „ „ p-zählige Achse um $k\frac{2\pi}{p}$,

$2C_p^k$ „ $2C^k$ „ „ „ „ „ „ $\pm k\frac{2\pi}{p}$,

S_p^k „ S^k „ „ „ „ Drehspiegelachse um $k\frac{2\pi}{p}$[2]),

$2S_p^k$ „ $2S^k$ „ „ „ „ „ „ $\pm k\frac{2\pi}{p}$,

σ_h Spiegelebene senkrecht zur Achse,

σ_v Spiegelebene durch die Achse.

Die Anzahl der Elemente schreiben wir immer vor die Klasse.

Die Darstellungen bezeichnen wir folgendermaßen: Einreihige Darstellungen mit A, B, doppelt entartete mit E, dreifach, vierfach usw. ent-

[1]) Die Werte der Charaktere sind zwar für die Ableitung der Resultate nötig, nicht aber für die Anwendung der Ergebnisse. Doch sind einige Eigenschaften der Schwingung leicht aus ihnen zu entnehmen. So ist z. B. der Charakter, der zum Einheitselement gehört $\chi(E)$, immer eine ganze Zahl und gibt den Entartungsgrad der Darstellung an. Ist die Darstellung unentartet, so ist

$$R\psi = \chi(R)\,\psi.$$

$\chi(R) = \pm 1$ bedeutet z. B., daß ψ symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich R ist.

[2]) Bei der Drehspiegelachse ist natürlich außer der Drehung noch die Spiegelung anzuführen.

artete bzw. mit $F, G \ldots$ Wenn mehrere vorhanden sind, benutzen wir Indizes.

Nachher folgen die Darstellungen des elektrischen Momentes ($\mathfrak{M}$) und der Polarisierbarkeit (α), in ihre einfachen Bestandteile zerlegt. Es sei etwa

$$\mathfrak{M} \sim A + B + \cdots [1].$$

Dann sind genau jene Schwingungen aktiv, die die Darstellungen $A, B, \ldots$ haben oder eine von diesen als irreduziblen Bestandteil enthalten. In derselben Beziehung steht α zum Ramanspektrum. Wenn im Molekül eine Richtung ausgezeichnet ist, nennen wir sie die z-Richtung.

Schließlich geben wir in Formeln oder Tabellen die direkten Produkte von sämtlichen *irreduziblen* Darstellungen an[2]. Die Formel $A \times B = C + D + \cdots$ bedeutet physikalisch, daß die Kombination der Schwingungen A und B in Schwingungen vom Typ $C, D \ldots$ aufspaltet. Bezüglich Aktivität usw. muß man diese einzeln untersuchen. Bei kleiner Anharmonizität wird die Aufspaltung nicht merklich. Die Intensität setzt sich dann additiv aus den Intensitäten der Teilbanden zusammen. Insbesondere ist die Schwingung aktiv, wenn mindestens eine der Schwingungen $C, D \ldots$ aktiv ist.

Dieselbe Bedeutung hat die Formel $[A^n] = B + C + \cdots$ für den $(n-1)$-ten, d. h. n-quantigen Oberton der Schwingung A. Aus den angeführten Daten kann man sämtliche Auswahlregeln entnehmen, die aus der Symmetrie folgen. Wichtigere Fälle heben wir jedoch noch besonders hervor und machen außerdem Angaben über die zu erwartende Rotationsstruktur.

§ 7. Ausführliche Angaben. 1. Inversion $C_i(E, i)$ und Spiegelung $C_s(E, \sigma)$ C_i und C_s sind isomorph. Sie haben dieselben Darstellungen, aber die physikalische Interpretation ist verschieden. Die Charaktere sind

C_i	C_s	E	i
		E	σ
A_g	A'	1	1
A_u	A''	1	−1

[1]) $\sim$ bedeutet „transformiert sich wie".

[2]) Sind die Darstellungen *reduzibel*, etwa $A = A_1 + A_2 + \cdots$, $B = B_1 + B_2 + \cdots$, so berechnet man

$$A \times B = (A_1 + A_2 + \cdots) \times (B_1 + B_2 + \cdots)$$

einfach nach dem distributiven Gesetz, wie bei gewöhnlichen Zahlen.

Aktivität. Bei der Inversion ist $\mathfrak{M} \sim A_u$, $\alpha \sim A_g$. Bei der Spiegelung haben wir die einzelnen Komponenten von $\mathfrak{M}$ und α getrennt zu betrachten. Es sei $\mathfrak{M}_z$ senkrecht auf σ. Es ist dann:

$$\mathfrak{M}_z \sim A'', \quad \mathfrak{M}_x \sim A', \quad \mathfrak{M}_y \sim A',$$
$$\alpha_{ii} \sim A' \ (i = x, y, z), \quad \alpha_{xy} \sim A', \quad \alpha_{xz} \sim A'', \quad \alpha_{yz} \sim A''.$$

Kombinations- und Obertöne.

$$[A_1^{n_1}] \times [A_2^{n_2}] = A_1^{n_1} \times A_2^{n_2} = \begin{cases} A', \text{ wenn } n_2 \text{ gerade} \\ A'', \text{ „ } n_2 \text{ ungerade.} \end{cases}$$

2. Die zweidimensionale Drehspiegelgruppe $C_{\infty v}$ und die zu ihr isomorphe Gruppe D_∞.

Die Charaktere sind[1])

D_∞ / $C_{\infty v}$	E / E	$2C(\varphi)$ / $2C(\varphi)$	C_2 / σ_v
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E_1	2	$2\cos\varphi$	0
E_2	2	$2\cos 2\varphi$	0
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
E_l	2	$2\cos l\varphi$	0
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

In vielen Fällen werden die Formeln vereinfacht, wenn man die Definition $E_0 = A_1 + A_2$ einführt.

Aktivität. $\mathfrak{M}_\perp$ ist die Zusammenfassung der zur Achse senkrechten Komponenten

$$\mathfrak{M}_z \sim \begin{cases} A_1 \text{ für } C_{\infty v}, \\ A_2 \text{ „ } D_\infty, \end{cases} \qquad \mathfrak{M}_\perp \sim E_1 \text{ für beide,}$$

$$\alpha_{zz} \sim A_1, \quad \alpha_{xx} + \alpha_{yy} \sim A_1, \quad (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}) \sim E_1, \quad (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) \sim E_2.$$

Die Kombinationstöne.

$$A_1 \times A_2 = A_2, \quad A_1 \times E_l = A_2 \times E_l = E_l,$$
$$E_{l_1} \times E_{l_2} = E_{l_1 + l_2} + E_{|l_1 - l_2|}{}^{2}).$$

Die Obertöne.

$$[A_1^n] = A_1^n = A_1, \ [A_2^n] = A_2^n = \begin{cases} A_1, \text{ wenn } n \text{ gerade,} \\ A_2, \text{ wenn } n \text{ ungerade,} \end{cases}$$

$$[E_l^n] = \begin{cases} A_1 + E_{2l} + E_{4l} + \cdots + E_{nl}, \text{ wenn } n \text{ gerade,} \\ E_l + E_{3l} + E_{5l} + \cdots + E_{nl}, \text{ wenn } n \text{ ungerade.} \end{cases}$$

[1]) Für die Grundschwingungen kommen nur die Darstellungen A_1, A_2 und E_1 in Betracht.

[2]) Im Falle $l_1 = l_2$ muß man $E_0 = A_1 + A_2$ setzen.

Wegen der Wichtigkeit dieser Gruppe heben wir noch verschiedene Einzelheiten hervor.

Für den Übergang $E_{l_1} \to E_{l_2}$ gelten folgende Auswahlregeln:

1. $l_1 = l_2 \neq 0$ nur $\mathfrak{M}_z \neq 0$, $\alpha_{zz} \neq 0$, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} \neq 0$.
2. $l_1 \pm l_2 = \pm 1$ nur $\mathfrak{M}_\perp \neq 0$, $\alpha_{xz} \neq 0$, $\alpha_{yz} \neq 0$.
3. $l_1 \pm l_2 = \pm 2$ nur $\alpha_{xx} - \alpha_{yy} \neq 0$, $\alpha_{xy} \neq 0$.

Wenn $l_1 = l_2 = 0$ ist, haben wir Übergänge zwischen den unentarteten Zuständen.

Dafür gilt:

a) $C_{\infty v}$ $\begin{Bmatrix} A_1 \to A_1 \\ A_2 \to A_2 \end{Bmatrix}$ nur $\mathfrak{M}_z \neq 0$, $\alpha_{zz} \neq 0$, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} \neq 0$,

b) D_∞ $A_1 \to A_2$ „ $\mathfrak{M}_z \neq 0$,

$\begin{Bmatrix} A_1 \to A_1 \\ A_2 \to A_2 \end{Bmatrix}$ „ $\alpha_{zz} \neq 0$, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} \neq 0$,

alle anderen Übergänge sind inaktiv.

Um die physikalische Bedeutung der Darstellungen zu veranschaulichen, erinnern wir daran, daß die zweiatomigen Moleküle ebenfalls die Symmetrie $C_{\infty v}$ besitzen. Ihre Elektroneneigenfunktionen transformieren sich nach den eben angegebenen Darstellungen $A_1, A_2, E_1, E_2, \ldots$ Die entsprechenden Terme werden bekanntlich mit $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \ldots$ bezeichnet. Der Index l ist die Quantenzahl des Elektronendrehimpulses. In unserem Fall ist l dem Drehimpuls der Schwingung zugeordnet, und zwar ist dieser $l \frac{h}{2\pi}$.

Wenn die Rotationsstruktur aufgelöst ist, so kann sie vorteilhaft bei der Zuordnung verwendet werden.

Ein Molekül, das mindestens die Symmetrie C_∞ hat, kann nur eine lineare Ruhegestalt haben (z. B. CO_2, C_2H_2), und die Rotationsstruktur ist äquidistant, wie bei den ultraroten Banden der zweiatomigen Moleküle, mit dem Unterschied, daß jetzt auch ein Q-Zweig auftreten kann. Wir können genau so wie bei den Elektronenbanden der zweiatomigen Moleküle schließen, daß der Q-Zweig bloß im Falle $l_1 = 0$, $l_2 = 0$ ($\Sigma \to \Sigma$) fehlen wird[1]). Speziell bei Absorption werden A_1 und E_1 U. R.-aktiv sein. Bei A_1 ist das elektrische Moment parallel ($\mathfrak{M}_z \neq 0$), bei E_1 senkrecht zur Symmetrieachse ($\mathfrak{M}_\perp \neq 0$). Deshalb nennen wir sie $\parallel$- bzw. $\perp$-Banden. [Bei Mecke[2]) π- bzw. σ-Banden.] Bei $\perp$-Banden ist ein Q-Zweig vorhanden,

[1]) E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**. 859. 1928.
[2]) l. c.

bei ||-Banden nicht. (Das gilt aber nur bei Absorption vom Grundzustand. Ein Übergang $E_1 \to E_1$ ($\Pi \to \Pi$) gibt z. B. eine ||-Bande mit Q-Zweig!). Die Obertöne von A_1 sind wieder alle von ähnlicher Struktur. Die Obertöne von E_1 sind der Reihe nach, mit dem Grundton beginnend: E_1, $A_1 + E_2$, $E_1 + E_3$, $A_1 + E_2 + E_4$, $E_1 + E_3 + E_5$, ... Die Obertöne sind abwechselnd $\perp$- und ||-Banden.

Ra.-aktiv sind A_1 (ohne Rotationsstruktur, Depolarisation $\varrho = 0$), E_1 und E_2 (mit Rotationsstruktur und $\varrho = 3/4$). Der erste, dritte usw. Oberton von E_1 ist doppelt, die anderen einfach[1]).

3. p-zählige Achse. a) *p-ungerade C_{pv} und die zu ihr isomorphe Gruppe D_p.*

Die Charaktere. ($\omega = 2\pi/p$).

D_p	E	$2C^1$	...	$2C^{\frac{p-1}{2}}$	pC_2
C_{pv}	E	$2C^1$	...	$2C^{\frac{p-1}{2}}$	$p\sigma_v$
A_1	1	1	...	1	1
A_2	1	1	...	1	−1
E_1	2	$2\cos\omega$	...	$2\cos\frac{p-1}{2}\omega$	0
E_2	2	$2\cos 2\omega$	...	$2\cos(p-1)\omega$	0
...	...	...	...	...	...
$E_{\frac{p-1}{2}}$	2	$2\cos\frac{p-1}{2}\omega$	...	$2\cos\left(\frac{p-1}{2}\right)^2\omega$	0

E_k ist also nur für $k = 1, 2, \ldots, p - 1/2$ definiert. Es ist zweckmäßig, diese Definition folgendermaßen zu erweitern:

Es sei $E_0 = A_1 + A_2$ und $E_k = E_l$, wenn $k \equiv \pm l \pmod p$. Wenn wir dies berücksichtigen, ist alles, was wir über Darstellungen, Kombinations- und Oberschwingungen, sowie Auswahlregeln für die Gruppen $C_{\infty v}$ und D_∞ gegeben haben, unmittelbar auf C_{pv} bzw. D_p anwendbar. [Die bei den Auswahlregeln betrachteten Größen $l_1 \pm l_2$ sind natürlich auch nur modulo p zu nehmen[2]).]

---

[1]) Vgl. noch über diese Gruppe § 8.

[2]) Z. B. im Fall $p = 3$ ist $E_2 = E_1$, und so ist für eine Ramanbande E_1 nicht nur $\alpha_{xz} \neq 0$, $\alpha_{yz} \neq 0$, sondern auch $\alpha_{xx} - \alpha_{yy} \neq 0$, $\alpha_{xy} \neq 0$. Vgl. auch weiter unten die Besprechung der Rotationsstruktur.

b) p-gerade. Mit den Gruppen C_{pv} und D_p ist jetzt auch S_{pv} isomorph[1]).

Die Charaktere. Es ist wieder $\omega = 2\pi/p$.

D_p	E	$2C^1$	...	$C^{p/2}$	$\frac{p}{2}C_2$	$\frac{p}{2}C_2'$
C_{pv}	E	$2C^1$	...	$C^{p/2}$	$\frac{p}{2}\sigma_v$	$\frac{p}{2}\sigma_v'$
S_{pv}	E	$2S^1$	...	$S^{p/2}$	$\frac{p}{2}\sigma_v$	$\frac{p}{2}C_2$
A_1	1	1	...	1	1	1
A_2	1	1	...	1	−1	−1
B_1	1	−1	...	$(-1)^{p/2}$	1	−1
B_2	1	−1	...	$(-1)^{p/2}$	−1	1
E_1	2	$2\cos\omega$	...	$2\cos\frac{p}{2}\omega$	0	0
E_2	2	$2\cos 2\omega$	...	$2\cos p\omega$	0	0
...	...	...	...	...	...	...
$E_{\frac{p}{2}-1}$	2	$2\cos\left(\frac{p}{2}-1\right)\omega$	...	$2\cos\frac{p}{2}\left(\frac{p}{2}-1\right)\omega$	0	0

C_2 und C_2' bzw. σ_v und σ_v' sind dabei zwei Sorten von zweizähligen Achsen bzw. Spiegelebenen, die nicht durch Drehungen um Vielfache von ω um die p-zählige Achse ineinander übergeführt werden können. E_k ist jetzt nur für die Werte $k = 1, 2, \ldots (p/2-1)$ definiert. Es ist wieder vorteilhaft, die Definition zu erweitern:

$E_0 = A_1 + A_2$, $E_{p/2} = B_1 + B_2$ und $E_k = E_l$, wenn $k \equiv \pm l \pmod p$.

Indem wir dies beachten, können wir für C_{pv}, D_p die Ergebnisse von $C_{\infty v}$ und D_∞ anwenden[2]). Wenn man noch die Beziehungen $B_1^2 = A_1$, $B_2^2 = A_1$, $B_1 \times B_2 = A_2$ hinzufügt, so folgen daraus die Regeln über Kombinations- und Obertöne für alle Fälle.

Einer besonderen Behandlung bedarf S_{pv}. $\mathfrak{M}$ und α transformieren sich jetzt folgendermaßen:

$$\mathfrak{M}_z \sim B_1,\ \mathfrak{M}_\perp \sim E_1,$$
$$\alpha_{zz} \sim A_1,\ \alpha_{xx} + \alpha_{yy} \sim A_1,\ (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}) \sim E_{p/2-1},$$
$$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) \sim E_2.$$

Daraus folgen die Auswahlregeln wie oben.

[1]) Übrigens ist, wenn p durch 4 nicht teilbar ist, S_{pv} auf die behandelten Gruppen zurückzuführen. In diesem Fall ist nämlich $S_{pv} = C_{\frac{p}{2}v} \times C_i$.

[2]) Es sei z. B. $p = 4$. E_2 spaltet auf. Wir haben bei geeigneter Wahl der Koordinaten:

$$\alpha_{xx} - \alpha_{yy} \sim B_1,\ \alpha_{xy} \sim B_2.$$

Für $p = 2$ spaltet außerdem auch E_1 auf. Es ist z. B. für C_{2v}: $\mathfrak{M}_x \sim B_1$, $\mathfrak{M}_y \sim B_2$, es bleibt $\mathfrak{M}_z = A_1$.

Bei der Gruppe C_{pv} ist der Drehimpuls der Oszillation nicht mehr gequantelt, sein Zusammenhang mit dem Index l ist je nach dem quantitativen Verlauf des Potentials verschieden.

Die Rotationsstruktur kann bei der Zuordnung wieder benutzt werden. Die hier behandelten Moleküle, die wenigstens die Symmetrie C_p haben, können als symmetrische Kreisel behandelt werden, wenn $p \geqq 3$. Anläßlich des Spektrums der Methylhalide wurde dieser Fall für $p = 3$ von Bennett und Meyer[1]) experimentell untersucht und gedeutet. Die Banden, bei denen nur $\mathfrak{M}_z \neq 0$ bzw. $\mathfrak{M}_\perp \neq 0$, nennen sie ||- bzw. $\perp$-Banden. (Im analogen Fall bei $C_{\infty v}$ haben wir diese Benennungen schon benutzt.) Die ||-Banden haben eine äquidistante Rotationsstruktur, wie bei den zweiatomigen Molekülen, aber in jedem Fall tritt ein Q-Zweig auf[2]). Eine $\perp$-Bande entsteht aus der Superposition von ||-Banden und hat eine wesentlich verschiedene Struktur, was die Zuordnung sehr erleichtert.

Die Obertöne der aktiven $\perp$-Bande E_1 haben wir für $C_{\infty v}$ angeschrieben. Dies bleibt auch jetzt gültig, doch muß man $E_0 = A_1 + A_2$ bzw. $E_{p/2} = B_1 + B_2$ sowie $E_k = E_l$, wenn $k \equiv l \pmod p$, berücksichtigen. Es bleibt z. B. die Regel, daß die Obertöne abwechselnd $\perp$- und ||-Banden sind, nicht mehr erhalten. Für $p = 3$ ist z. B. $E_1 = E_2 = E_4 = E_5 = \cdots$ Im Ultraroten spalten der erste und zweite Oberton in eine ||- und eine $\perp$-Bande auf, der dritte und vierte in eine ||- und zwei $\perp$-Banden usf. Ähnlich schließt man für den Ramaneffekt.

4. Oktaedergruppe (O) und die zu ihr isomorphe Tetraederdrehspiegelgruppe (T_d).

Charaktere.

O / T_d	E / E	$8\,C_3$ / $8\,C_3$	$3\,C_2$ / $3\,C_2$	$6\,C_2$ / $6\,\sigma$	$6\,C_4$ / $6\,S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
F_1	3	0	−1	−1	1
F_2	3	0	−1	1	−1

Aktivität.

Für O $\quad \mathfrak{M} \sim F_1$.

Für T_d $\quad \mathfrak{M} \sim F_2$.

Für beide: $\alpha \sim A_1 + E + F_2$.

[1]) l. c.

[2]) Dazu ist nämlich ein nicht verschwindender Drehimpuls um die Figurenachse nötig. Dieser wird hier durch die Rotation geliefert.

oder ausführlich:

$$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}\sim A_1,\quad (\alpha_{xy},\,\alpha_{yz},\,\alpha_{zx})\sim F_2,$$
$$\begin{pmatrix}\alpha_{xx}+\varepsilon\alpha_{yy}+\bar{\varepsilon}\alpha_{zz}\\ \alpha_{xx}+\bar{\varepsilon}\alpha_{yy}+\varepsilon\alpha_{zz}\end{pmatrix}\sim E,$$

wo $1, \varepsilon, \bar{\varepsilon}$ die dritten Einheitswurzeln sind.

Daraus folgt, daß bei der Symmetrie T_d die Schwingung F_2 sowohl U. R.- wie Ra.-aktiv ist (Rotationsstruktur, $\varrho = {}^3/_4$). Dagegen ist im Fall O F_1 nur U. R.-aktiv und F_2 nur Ra.-aktiv.

Die Kombinationen.

	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_2		A_1	E	F_2	F_1
E			A_1+A_2+E	F_1+F_2	F_1+F_2
F_1				$A_1+E+F_1+F_2$	$A_2+E+F_1+F_2$
F_2					$A_1+E+F_1+F_2$

Die Obertöne.

$$[A_1^n]=A_1^n=A_1,\quad [A_2^n]=A_2^n=\begin{cases}A_1, & n \text{ gerade},\\ A_2, & n \text{ ungerade}.\end{cases}$$

E hat dieselben Obertöne wie E_1 bei der Gruppe C_{3v}. Einfachheitshalber geben wir die ersten zehn doch explizite an[1]):

n	A_1	A_2	E
1	0	0	1
2	1	0	1
3	1	1	1
4	1	0	2
5	1	1	2
6	2	1	2
7	1	1	3
8	2	1	3
9	2	2	3
10	2	1	4

Die Obertöne von F_1 bzw. F_2 sind:

n	A_1	A_2	E	F_1	F_2
1	0	0	0	0	1
2	1	0	1	0	1
3	1	0	0	1	2
4	2	0	2	1	2
5	1	0	1	2	4
6	3	1	3	2	4
7	2	0	2	4	6
8	4	1	5	4	6
9	3	1	3	6	9
10	5	2	7	6	9

n	A_1	A_2	E	F_1	F_2
1	0	0	0	1	0
2	1	0	1	0	1
3	0	1	0	2	1
4	2	0	2	1	2
5	0	1	1	4	2
6	3	1	3	2	4
7	0	2	2	6	4
8	4	1	5	4	6
9	1	3	3	9	6
10	5	2	7	6	9

[1]) Die Tabelle ist folgendermaßen zu lesen: z. B. der Oberton $n = 8$ von E ist $[E^8] = 2\,A_1 + A_2 + 3\,E$.

Wir erwähnen noch die Hemiedrie von O, die Tetraederdrehgruppe (T). Deren Charaktere sind:

	E	$4\,C_3$	$4\,C_3$	$3\,C_2$
A	1	1	1	1
B_1	1	ε	$\bar{\varepsilon}$	1
B_2	1	$\bar{\varepsilon}$	ε	1
F	3	0	0	-1

B_1 und B_2 sind miteinander zufällig entartet. Nach § 6 bekommen wir das richtige Resultat, wenn wir T_d statt T untersuchen, und dabei A_1 mit A_2 sowie F_1 mit F_2 identifizieren, und $E = B_1 + B_2$ setzen[1]).

5. Ikosaedergruppe (I).

Die Charaktere.

	E	$12\,C_5^1$	$12\,C_5^2$	$20\,C_3$	$15\,C_2$
A	1	1	1	1	1
F_1	3	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	$\frac{1-\sqrt{5}}{2}$	0	-1
F_2	3	$\frac{1-\sqrt{5}}{2}$	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	0	-1
G	4	-1	-1	1	0
H	5	0	0	-1	0

Aktivität.

$$\mathfrak{R} \sim F_1, \quad \alpha \sim A + H.$$

A entspricht dem isotropen, H dem anisotropen Teil.

Kombinationen.

	A	F_1	F_2	G	H
A	A	F_1	F_2	G	H
F_1		$A + F_1 + H$	$G + H$	$F_2 + G + H$	$F_1 + F_2 + G + H$
F_2			$A + F_2 + H$	$F_1 + G + H$	$F_1 + F_2 + G + H$
G				$A + F_1 + F_2 + G + H$	$F_1 + F_2 + G + 2H$
H					$A + F_1 + F_2 + 2G + 2H$

Obertöne[2]).

n	A	F_2	F_1	G	H	für F_2 / A F_1	n	A	F_1	F_2	G	H	für G	n	A	F_1	F_2	G	H	für H
1	0	1	0	0	0		1	0	0	0	1	0		1	0	0	0	0	1	
2	1	0	0	0	1		2	1	0	0	1	1		2	1	0	0	1	2	
3	0	1	1	1	0		3	1	1	1	2	1		3	2	1	1	3	3	
4	1	0	0	1	2		4	2	1	1	3	3		4	2	2	2	4	8	
5	0	2	2	1	1		5	2	3	3	4	4		5	4	5	5	8	12	
6	2	1	0	2	3		6	3	3	3	7	7		6	7	8	8	15	19	
7	0	3	3	2	2		7	3	6	6	9	9		7	7	14	14	21	31	
8	2	1	1	3	5		8	5	7	7	12	14		8	12	21	21	33	45	
9	0	4	4	4	3		9	5	11	11	16	17		9	17	32	32	49	62	
10	3	2	2	4	7		10	8	13	13	20	24		10	21	45	45	65	90	

[1]) Die Oberschwingungen des Methans wurden auch von Elert untersucht (ZS. f. Phys. **51**, 6, 1928). Doch sind seine Ergebnisse weder für die zweifach, noch für die dreifach entarteten Schwingungen richtig.

[2]) Also z. B. $[F_1^6] = 2A + F_1 + 2G + 3H$, $[F_2^6] = 2A + F_2 + 2G + 3H$.

§ 8. Wir behandeln nun ausführlich das Rotationsspektrum des Acetylens, obwohl dies ganz einfach ist, und kürzlich von R. Mecke[1]) angegeben wurde. Wir wollen aber die Anwendung unserer Tabellen erläutern und ziehen einen Fall vor, wo möglichst viel experimentelles Material vorhanden ist[2]).

Die einfache Rotationsstruktur läßt sofort auf ein linear symmetrisches Modell schließen. Daraus folgen leicht die Normalschwingungen, wie wir sie in der Fig. 2 nach Mecke[3]) mitteilen. Die Symmetrie des C_2H_2 ist $C_{\infty v} \times C_i$. Wir hängen an die Darstellungen von $C_{\infty v}$ einen Index g oder u an, je nachdem die Eigenfunktion gerade bzw. ungerade bezüglich der Spiegelung am Symmetriezentrum ist.

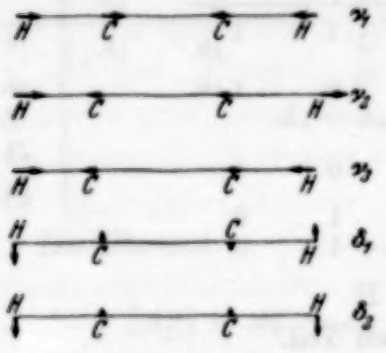



Fig. 2.

Mit Hilfe von 1. und 2. (§ 7) erhalten wir:

$$\mathfrak{M}_z \sim A_{1u}, \quad \mathfrak{M}_\perp \sim E_{1u}, \quad \alpha_{zz} \sim A_{1g},$$
$$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} \sim A_{1g}, \quad (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}) \sim E_{1g},$$
$$(\alpha_{xz} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) \sim E_{2g}.$$

Für die Schwingungen erhalten wir aus der Fig. 2 oder (was in komplizierteren Fällen vorzuziehen sein wird) direkt nach Wigners Verfahren:

$$\nu_1 \sim A_1, \quad \nu_2 \sim A_{1u},$$
$$\nu_3 \sim A_{1g}, \quad \delta_1 \sim E_{1g}, \quad \delta_2 \sim E_{1u}.$$

U. R.-aktiv ist nur ν_2 ($\parallel$-Bande ohne Q-Zweig) und δ_2 ($\perp$-Bande mit Q-Zweig). Daraus schließt man: $\nu_2 = 3277\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\delta_2 = 729\,\mathrm{cm}^{-1}$. Ra.-aktiv sind ν_1, ν_3, δ_1. $\nu_1 = 1975\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht der C $\equiv$ C und $\nu_3 = 3320\,\mathrm{cm}^{-1}$ einer C—H-Schwingung. δ_1 ist nicht gefunden worden.

Da die Kombinations- und Oberbanden im Ramanspektrum bekanntlich sehr schwach sind und bei C_2H_2 nicht gemessen worden sind, beschränken wir uns auf das Ultrarote[4]).

Die Obertöne von ν_2, δ_2 sind der Reihe nach

$$A_{1u}, A_{1g}, A_{1u}, \ldots$$

[1]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben W. Lochte-Holtgreven und E. Eastwood (ZS. f. Phys. **79**, 450, 1932) eine Deutung für das Acetylenspektrum gegeben, die mit der unten angegebenen übereinstimmt.

[3]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930. Von hier nehmen wir sämtliche experimentelle Daten.

[4]) Wir betrachten wieder nur Absorption vom Grundzustand aus; d. h. wir nennen einen Kombinationston aktiv, wenn der Term, bei dem die Schwingungsquantenzahlen die entsprechenden Werte haben, mit dem Grundzustand kombiniert.

bzw.

$$E_{1u},\ A_{1g}+E_{2g},\ E_{1u}+E_{2u},\ A_{1g}+E_{2g}+E_{4g},\ \ldots$$

Aktiv sind ν_2, $3\,\nu_2$, $5\,\nu_2$, ... (||-Banden) und δ_2, $3\,\delta_2$, $5\,\delta_2$, ... ($\perp$-Banden). Es wurden ν_2, $3\,\nu_2$, δ_2 gefunden. Die Obertöne der inaktiven Banden sind inaktiv.

Betrachten wir die Kombinationen: A_{1g} (ν_1 und ν_3) kann mit jeder aktiven Bande kombiniert auftreten. Außerdem sind folgende Kombinationsschwingungen aktiv:

$$A_{1u}\times E_{1g}=E_{1u} \qquad (\nu_2+\delta_1 \quad \perp\text{-Bande})$$

und

$$E_{1u}\times E_{1g}=A_{1u}+A_{2u}+E_{2u} \qquad (\delta_1+\delta_2 \quad \|\text{-Bande}).$$

Diese sind gefunden worden. Bemerkenswert ist die intensive ||-Bande bei 1330 cm^{-1}. Es scheint ihr die Deutung $\delta_1+\delta_2$ zu entsprechen. Daraus ergibt sich δ_1 zu etwa 600 cm^{-1}. Die Neuuntersuchung des Ramanspektrums wäre interessant, da hier δ_1 auftreten sollte. Damit haben wir alle zweiquantigen U. R.-aktiven Kombinationen aufgeführt. (Die Kombination der beiden aktiven Banden $\nu_2+\delta_2$ ist nicht aktiv!) Die Kombination von drei Frequenzen usw. findet man ähnlich.

Schließlich ordnen wir den gefundenen Banden die zu erwartenden Kombinationsfrequenzen zu:

δ_2	729 cm^{-1}	Q-Zweig
$\delta_1+\delta_2$	1330	
ν_1	1975	Ra
$\nu_3-\delta_2$	2643	Q-Zweig
$\nu_1+\delta_2$	2702	Q-Zweig
ν_2	3277	
$\nu_1+\delta_1+\delta_2$	3300	
ν_3	3365	Ra
$\nu_2+\delta_1$	3897	Q-Zweig
$\nu_3+\delta_2$	4092	Q-Zweig
$\nu_3+\delta_1+\delta_2$	4690	
$\nu_1+\nu_2$	5250	
$\nu_2+\nu_3$	6481	
$\nu_1+\nu_2+\nu_3$	8455	
$3\,\nu_2$	9614	
$3\,\nu_2+\nu_1$	11593	
$3\,\nu_2+\nu_3$	12675	

Dabei ist zu beachten, daß die Q-Zweige genau dort auftreten, wo wir sie erwartet hatten.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Budapest durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. R. Ortvay, bin ich zum größten Dank verpflichtet. Der Ausgangspunkt der Arbeit war eine Verallgemeinerung von Überlegungen, die wir gelegentlich einer gemeinsamen Arbeit mit meinem Freunde Dr. E. Teller angestellt hatten. Für zahlreiche anregende Diskussionen spreche ich sowohl ihm, wie Herrn Prof. Dr. E. Wigner meinen herzlichsten Dank aus.

Budapest, November 1932.

Lichtausbeutemessungen im Natriumspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß[1]).

Von **Guntram Haft** in Jena.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1933.)

Es werden die Anregungsfunktionen bis zu 200 Volt und die Intensitätsverhältnisse der Natriumlinien gemessen. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit den früher von W. Hanle und Mitarbeitern bei anderen Elementen gefundenen Ergebnissen. Die Gültigkeit der bei den Singulett-Triplett-Termsystemen entdeckten Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Anregungsfunktion vom Ausgangsterm usw. wird auch für Dublettsysteme nachgewiesen. Durch eine Kombination der Doppelfeldmethode mit einer magnetischen Ablenkung gelingt der Nachweis der *endlichen* Breite des Maximums der Anregungsfunktion.

1. Einleitung.

Die Untersuchungen der Anregungsfunktion (A. F.) einer Spektrallinie haben sich in letzter Zeit gemehrt[2]). Man versteht unter der A. F. bekanntlich die Intensität der Linie als Funktion der beschleunigenden Spannung der stoßenden Elektronen aufgetragen[3]). Die bisher durchgeführten Messungen beschränkten sich hauptsächlich auf die Edelgase und die Elemente der zweiten Spalte des periodischen Systems. Dabei sind Gesetzmäßigkeiten entdeckt worden, die für die einzelnen Serienlinien und Terme eines Spektrums charakteristisch sind. Für die Alkalien liegen kaum Messungen vor. Es erschien wünschenswert, auch an diese Elemente heranzugehen; erstens um die Gültigkeit der oben erwähnten Gesetze auch für Dublett-Termsysteme zu bestätigen und zweitens weil im besonderen für Messungen im Natriumspektrum ein technisches Interesse besteht. Weiter sollte prinzipiell die Frage geklärt werden, ob die A. F. wirklich ein Maximum endlicher Breite hat oder ob diese Breite dadurch hervorgerufen wird, daß die Elektronen keine einheitliche Geschwindigkeit besitzen. Bisher liegen Messungen der A. F. der Natriumlinien von W. Michels[4]) vor, der mit Hilfe seiner Geschwindigkeitsverteilung spitze und schmale (etwa 0,2 Volt breite) Maxima bei der Anregungsspannung errechnet. Ferner liegt eine Messung der Ausbeute an den *D*-Linien von L. S. Ornstein[5]) vor. Auf beide Arbeiten wird später noch einzugehen sein.

---

[1]) Auszug aus Jenaer Dissertation.

[2]) Literatur: W. Hanle u. K. Larché, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. X, S. 285, 1931.

[3]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

[4]) W. Michels, Phys. Rev. **38**, 712, 1931.

[5]) L. S. Ornstein u. B. Baars, Proc. Amsterdam **34**, 1259, 1931.

Das Na bietet einige experimentelle Schwierigkeiten, indem es das Glas stark angreift und die Einschmelzungen zerstört. Nach anfänglichen Mißerfolgen erhielten wir von der Firma Schott u. Gen., Jena, und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin, ein Hartglas, welches weitgehend unempfindlich gegen Natrium ist und damit vorliegende Messungen ermöglichte.

2. *Apparatur.*

a) Elektronenstoßrohr und elektrische Anordnung. Angewendet wurde, wie schon in der Einleitung erwähnt, die von Hanle[1]) ausgebildete Doppelfeldmethode. Die elektrische Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

Als Elektronenquelle diente eine Äquipotential-Oxydkathode nach Hertz. Zwischen ihr und dem Gitter G_1 wurden die Elektronen durch die

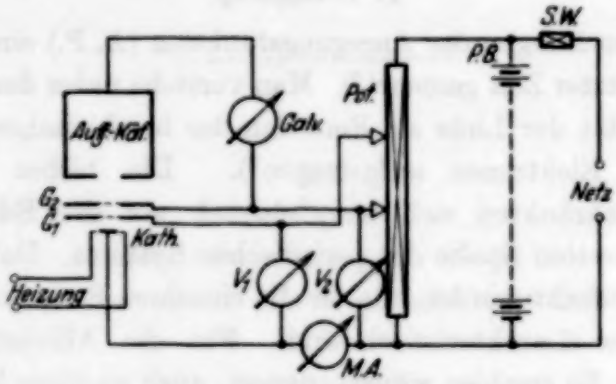


Fig. 1. Elektrische Anordnung.

Spannung V_1 beschleunigt und zwischen G_1 und G_2 auf V_2 wieder abgebremst. Dann traten sie in den feldfreien Beobachtungsraum ein und wurden im Auffangkäfig mittels des Galvanometers gemessen. Die Spannung wurde aus dem Lichtnetz über ein Potentiometer entnommen. Zum Ausgleich der Netzschwankungen diente die Pufferbatterie (*P. B.*). Die Kathode wurde aus einer Akkumulatorenanlage großer Kapazität geheizt. Mittels des Milliamperemeters (*M. A.*) wurde der Gesamtstrom gemessen. Die Elektronenstromdichte betrug 0,5 bis 1,5 mA/cm².

Da Natrium nach Messungen von Brode[2]) einen sehr großen Wirkungsquerschnitt hat, ist die freie Weglänge sehr klein. Sie ergibt sich zu:

1 cm für einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm und
2 „ „ „ „ „ $5 \cdot 10^{-4}$ mm

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
[2]) R. Brode, Phys. Rev. **34**, 673, 1929.

Damit bei diesen Drucken die Elektronen nicht zweimal stoßen, mußte der Stoßraum so klein wie möglich gemacht werden. Um trotzdem eine nicht zu kleine Beobachtungsöffnung zu erhalten, wurden die Begrenzungen der einzelnen Feldräume gegeneinander konisch ausgeführt (s. Fig. 2). Auf diese Weise konnte die Länge des gesamten Stoßraums auf etwa 6 bis 7 mm verringert werden.

Das ganze Rohr befand sich zur Erzeugung des nötigen Dampfdruckes in einem elektrisch geheizten Ofen, der die Beobachtung des Stoßleuchtens durch ein Spiegelglasfenster gestattete.

Das Natrium wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt, in das obere Röhrchen eingeführt und in das Beobachtungsrohr nochmals hineindestilliert. Dann wurde durch langsames Anheizen des Ofens erreicht, daß alles Natrium in das unterste Ende des Rohres wanderte (s. Fig. 2, die mit *Na* bezeichnete Stelle). Hier lag das Thermometer an, da das hier befindliche Natrium den Dampfdruck im Rohre bestimmte. Dieses blieb an der Hochvakuumapparatur und wurde während des Betriebes ständig ausgepumpt, um etwaige Gasreste sofort zu entfernen. Die Quecksilberdämpfe der Pumpe wurden durch eine Gasfalle ferngehalten, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die abzupumpenden Gase konnten nur durch das kleine Röhrchen *R*, das in dem Absaugstutzen angeschmolzen war, ausströmen. Von dem Na wurden nur Spuren hinausdestilliert, da die untere Öffnung dieses Röhrchens sich dicht oberhalb des Schutzzylinders (*S. Z.*) befand und hier die Temperatur größer war als im Absaugstutzen.

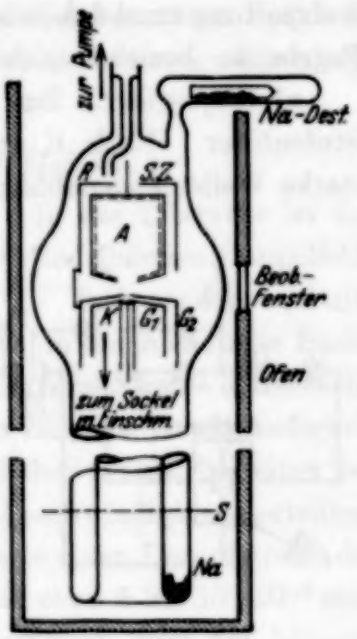


Fig. 2. Elektronenstoßrohr.

Sämtliche Einschmelzungen waren in dem Sockel angebracht. Die Zuführung zum Käfig *A* war durch eine übergeschobene Glasröhre gegen vagabundierende Elektronen geschützt. Zur Erneuerung der Kathode und zur Reinigung des Rohres konnte es bei *S* aufgeschnitten und wieder zusammengeblasen werden. Leider wurde das Glas durch das Zusammenkommen mit Natrium spröde, so daß dieses Verfahren nur fünf- bis sechsmal angewendet werden konnte. Danach erwies sich eine vollständige Erneuerung des Rohres als nötig.

b) Spektralapparat. Das Elektronenstoßleuchten wurde mittels eines Achromaten auf den Spalt eines großen Dreiprismenspektrographen abgebildet und mit einer lichtstarken Kamera 1 : 1,9, $f = 11$ cm, photographiert. Diese Lichtstärke war nötig, um die Belichtungszeiten nicht über 10 bis 12 Stunden pro Aufnahmeserie auszudehnen. Über diese Zeiträume hinaus war es unmöglich, die Temperatur des Ofens und damit den Dampfdruck des Natriums konstant zu halten.

Die Dispersion des Apparates betrug für:

$$\lambda = 6000\,\text{Å} \quad 190\,\text{Å/mm}$$

und

$$\lambda = 4500\,\text{Å} \quad 60\,\text{Å/mm}.$$

Bei dieser geringen Dispersion konnten die Dublettkomponenten, deren Aufspaltung rund 6 Å beträgt, nicht getrennt werden. Die hier mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich also stets auf beide Komponenten zusammen.

c) Stufenfilter. Zur Herstellung der Schwärzungsmark[illegible] diente ein Stufenfilter. Nach Kienle und Siedentopf[1]) zeigen diese Filter eine starke Wellenlängenabhängigkeit, besonders im mittleren Durchlässigkeits-

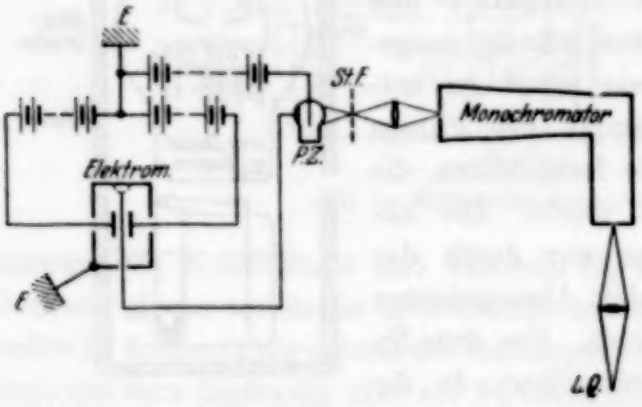


Fig. 3. Messung der Stufenfilterdurchlässigkeit.

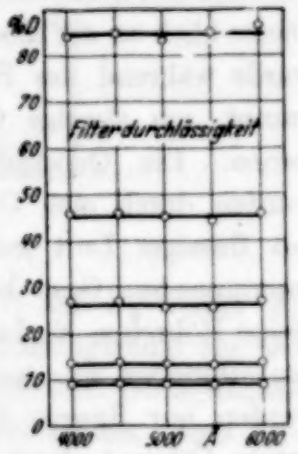


Fig. 4.

gebiet. Aus diesem Grunde wurde die Durchlässigkeit des hier verwendeten Filters im spektral zerlegten Licht gemessen. Die Methode ist in Fig. 3 skizziert. Zur Charakterisierung des Filters ist noch hinzuzufügen, daß es ein Quarzstufenfilter der Firma Carl Zeiss, Jena, war, mit freiliegender Platinschicht, die bei Nichtgebrauch durch eine aufsetzbare Blechkappe geschützt wird.

Als Lichtquelle (*L.Q.*) diente eine 100 Watt-Glühlampe, die auf konstante Strom- und Spannungsverhältnisse kontrolliert wurde. Sie wurde auf den

[1]) H. Kienle u. H. Siedentopf, ZS. f. Phys. **58**, 726, 1929.

Spalt eines kleinen Hilger-Spektrographen (der hier als Monochromator diente) abgebildet. In der Kamera lag statt der photographischen Platte ein Stück schwarzes Papier mit einem engen Schlitz, der aus dem kontinuierlichen Spektrum der Glühlampe einen Bereich von etwa 20 bis 50 Å ausblendete. Der eingestellte Wellenlängenbereich konnte an der am Prismentisch angebrachten Trommel abgelesen werden.

Der enge Schlitz wurde auf das Stufenfilter (*St.F.*) scharf abgebildet; letzterer konnte in seiner Ebene verschoben werden und ließ das Licht nacheinander durch alle Stufen auf die Photozelle (*P.Z.*) fallen. Die Photoströme wurden in der skizzierten Schaltung durch die Aufladezeit des Einfadenelektrometers gemessen. Die erhaltenen Kurven zeigen nur geringe Wellenlängenabhängigkeit zwischen 4000 und 6000 Å, wie Fig. 4 erkennen läßt. Das Filter ist also praktisch neutral in dem hier benutzten Spektralbereich. Unterdessen erschien auch eine neuere Arbeit von Kienle[1]), welche dieses Resultat bestätigt.

3. Prüfung von Apparatur und Methode.

a) Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. In der Literatur ist des öfteren die Frage aufgeworfen worden, ob die nach der üblichen Doppelfeldmethode gewonnenen A. F.-Kurven reell sind[2]), Insbesondere vertritt W. C. Michels[3]) die Anschauung, daß das Maximum keine endliche Breite hat, sondern dadurch verursacht wird, daß die Elektronen keine einheitliche Geschwindigkeit haben. Der Bereich, über den sich die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen erstreckt, beträgt bei ihm 2 Volt, bei einer beschleunigenden Spannung von 1,5 Volt. Diese Geschwindigkeitsverteilung erfordert eine Berücksichtigung. Michels erzeugte einen Dampfstrahl, der den Elektronenstrahl kreuzte. Der Druck betrug etwa 5 bis $10 \cdot 10^{-2}$ mm. Seine Messungen konnte er nur bis 4 Volt ausführen, weil bei höheren Spannungen eine Bogenentladung stattfand, die durch den hohen Druck begünstigt wurde. Mit Hilfe der beobachteten Intensitätskurve und der Stromgegenspannungskurve wird aus der von ihm aufgestellten Formel für die beobachtete Intensität I_{V_m}

$$I_{V_m} = \int_{V_0}^{V_m} F(v) \cdot i(V_m, v) \cdot \mathrm{d}v$$

[1]) H. Kienle, ZS. f. Astrophys. **4**, 282, 1932; siehe auch J. Hopmann, Veröff. d. Sternwarte Leipzig, Heft 3, 13, 1932.

[2]) Auf den Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung auf die Breite schmaler A. F. hat unter anderen K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931, hingewiesen.

[3]) W. C. Michels, Phys. Rev. **38**, 712, 1931; siehe auch ebenda **36**, 1362, 1930.

die Anregungsfunktion $F(v)$ berechnet. Hierin bedeuten Iv_m die beobachtete Intensität mit dem Maximum bei V_m, V_0 die Anregungsspannung und $i(V_m, v)$ die Stromverteilungsfunktion. Er erhält eine linear ansteigende Intensitätskurve, die bei 2,2, 3,1 und 4,1 Volt kleine Buckel aufweist. Daraus berechnet er eine A. F., die bei den oben angeführten Potentialen scharfe Maxima besitzt, dazwischen aber völlig auf Null zurückgeht. Diese Maxima ordnet er den Termen $2P$, $2S$ und $3S$ gemäß ihrer A. Sp. zu. Für die dazwischenliegenden Terme $3D$ und $3P$ entsprechend 3,6 und 3,7 Volt erhält er kein Maximum, was er einer unbekannten Auswahlregel zuschreibt.

Die nach der hier benutzten Methode aufgenommenen Stromgegenspannungskurven sehen wesentlich anders aus und werden durch die Fig. 5 bis 8 für 10, 30, 50 und 60 Volt Gegenspannung dargestellt.

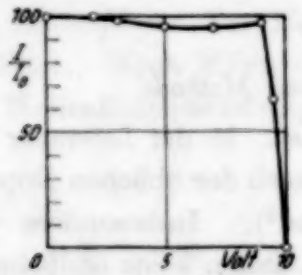


Fig. 5. 10 Volt.

Fig. 6. 30 Volt.

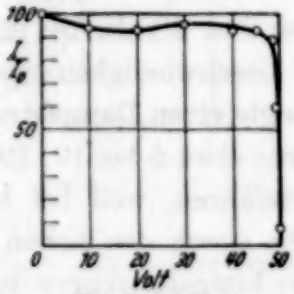


Fig. 7. 50 Volt.

Fig. 8. 60 Volt.

Fig. 5 bis 8. Stromgegenspannungskurven.

Auf der Abszisse ist die Spannung in Volt aufgetragen, die an den Auffangkäfig gegen das zweite Gitter gelegt wurde. Die Ordinate zeigt das Verhältnis des gemessenen Stromes I zu dem ohne Gegenspannung fließenden Elektronenstrom I_0 in Prozenten. Der erste kleine Abfall der Kurve wird durch die Sekundärelektronen, die an den Netzen ausgelöst werden, verursacht. Diese haben nur geringe Geschwindigkeit und können schon gegen kleine Gegenspannungen nicht mehr anlaufen. Der weitere

Abfall bis zum Minimum rührt von der Bildung von positiven Ionen im feldfreien Raum her. Diese gelangen auch in den Auffänger und schwächen scheinbar den gemessenen Elektronenstrom. Bei Vergrößerung der Gegenspannung nimmt die Geschwindigkeit der Elektronen und damit die Zahl der gebildeten Ionen ab. Der gemessene Strom muß bis auf den Wert des Elektronenstromes ansteigen. Da die Zahl der gebildeten positiven Ionen mit dem Druck ansteigt, muß auch das Minimum in den Gegenspannungskurven bei höherem Druck ausgeprägter werden, was durch eingehende experimentelle Untersuchungen sichergestellt wurde. Aus dem Abfall der Gegenspannungskurven nach dem Maximum läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen entnehmen. Sie beträgt wenigstens bei den kleineren Spannungen, nicht viel mehr als 1 Volt.

Von einer Korrektur der hier gemessenen A. F.-Kurven, wie sie Michels an den von ihm gemessenen Kurven angebracht hat, wurde aus folgenden Gründen abgesehen. Zunächst läßt sich der Einfluß der Sekundärelektronen und der Ionen nicht erfassen; außerdem ist er bei den niedrigen Geschwindigkeiten gering und wirkt sich höchstens auf den Abfall der A. F.-Kurven störend aus. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Verschmierung der Elektronengeschwindigkeit über etwa 1 Volt eine *endliche* Breite des Maximums vortäuscht, die in Wahrheit vielleicht gar nicht vorhanden ist. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß das nicht der Fall ist, daß vielmehr die endliche Breite des Maximums tatsächlich reell ist.

Zu den Stromgegenspannungskurven von Michels soll nur noch kurz bemerkt werden, daß sie vielleicht daher ihre außerordentliche Breite erhalten, daß zwar die Doppelfeldmethode angewendet wird, jedoch nicht ihre wesentlichen Vorteile ausgenutzt werden. Letztere liegen darin, daß dem ersten Gitter ein hohes positives Potential erteilt wird, so daß bestimmt Ionenbildung eintritt, wodurch die negative Raumladung zerstört wird. Michels nimmt zur ersten Beschleunigung nur 1,5 Volt, während die Ionisierungsspannung von Natrium bei 5,12 Volt liegt. Er hat also sicher durch negative Raumladungen hervorgerufene Feldverzerrungen.

b) Nachweis der endlichen Breite des A. F.-Maximums Um die Frage zu entscheiden, ob die A. F. ein Maximum von *endlicher* Breite wirklich besitzen oder ob das „unendlich" schmale Maximum, wie Michels glaubt, durch die Geschwindigkeitsverteilung der stoßenden Elektronen verbreitert wird, wurde folgende Meßanordnung ausgebildet.

Es gelangte wieder die Doppelfeldmethode zur Anwendung. Der übliche Aufbau wurde durch ein quaderförmiges Kästchen aus Molybdänblech ersetzt. Die Elektronen wurden zwischen der Kathode K und der Anode A_1 beschleunigt und zwischen A_1 und A_2 auf die gewünschte Ge-

schwindigkeit abgebremst. Zu diesem Zweck diente die Batterie B_1, die über ein Potentiometer an die Apparatur geschaltet wurde. Der Elektronenstrahl wurde durch die Blenden S_1 und S_2 homogenisiert und durch ein Magnetfeld, das senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert war und vermittelst des Ringes R erzeugt wurde, zum Halbkreis umgebogen[1]). Bei dem eingezeichneten kleinen Kreis, welcher in Fig. 9 mit Beob. eingetragen ist, wurde das Leuchten beobachtet. Der Auffänger bekam durch die Batterie B_2 eine positive Ladung, um möglichst alle Elektronen an sich zu ziehen. Als Kathode erwies sich ein geätzter Wolframdraht günstiger als eine Oxydkathode, da der kleinere Heizstrom eine geringere Verzerrung

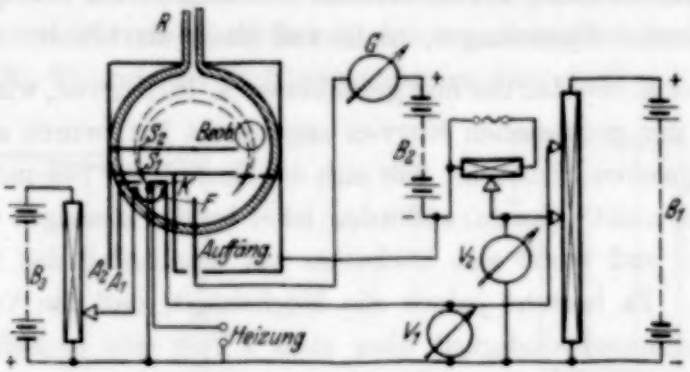


Fig. 9. Magnetische Ablenkung.

des Magnetfeldes verursachte. Der hinter der Kathode angebrachte Halbkreiszylinder F wirkte durch geeignete negative Aufladung aus der Batterie B_3 als Elektronenspiegel. Sämtliche Zuleitungen und Schellen im Rohr waren aus Mo angefertigt, um Störungen des Magnetfeldes auszuschließen.

Mit dieser Methode gelang eine fast vollständige Homogenisierung des Elektronenstrahles. Sie wurde bedingt durch Größe und Anordnung der Blenden S_1 und S_2 sowie des Magnetfeldes. Es war ein ganz schmales Stoßleuchten längs des gestrichelten Halbkreises (Fig. 9) zu beobachten. Die Breite des Strahles betrug etwa $^3/_{10}$ bis $^4/_{10}$ Volt.

Nachdem auf diese Weise der Einfluß der Geschwindigkeitsverschmierung der Elektronen beinahe völlig ausgeschaltet war, konnte durch Veränderung der Spannung von A_2 die Gestalt der A. F. untersucht werden. Zu diesem Zweck führte der Abgriff von dem Spannungsteiler der Batterie B_1

[1]) Bei den Versuchen mit He und Hg, die zur Bestätigung der Resultate ausgeführt wurden, wurde das Magnetfeld durch außerhalb des Rohres angebrachte Spulen erzeugt, um bessere Homogenität zu erhalten. Bei Na war diese Anordnung wegen des Ofens nicht möglich.

über die Mitte eines weiteren Spannungsteilers an die Anode A_2. An die Enden dieses zweiten Potentiometers konnte eine Wechselspannung angelegt werden, die die zweite Beschleunigungsspannung V_2 der Elektronen periodisch um gleiche Beträge verkleinerte und vergrößerte.

Die auf diese Art ausgeführten Messungen zeigen eine deutliche Verbreiterung des vorher schmalen Elektronenstrahles und zwar sowohl bei Hg wie auch bei He und Na. Der Anode A_2 wurden dabei verschiedene Spannungen erteilt. Besonderer Wert wurde auf die Untersuchung in der Nähe der Optimalspannung gelegt. Stets zeigte sich dieselbe Erscheinung. Blieb man mit V_2 kurz unter der A. Sp., so war nach Einschalten des Wechselfeldes das Leuchten auf dem ganzen Wege zu sehen. Als Beispiel seien die folgenden Fig. 10 und 11 wiedergegeben, die diese Erscheinung bei Na in

Fig. 10.
$V_2 = 8$ Volt ohne Wechselspannung.

Fig. 11.
$V_2 = 8$ Volt mit Wechselspannung ± 4 Volt.

der Photographie darstellen. Der Strahl verläuft von rechts nach links (die glühende Kathode ist nicht sichtbar). Man sieht in Fig. 10 eine geringe Verbreiterung, hervorgerufen durch Stöße mit Atomen. In Fig. 11 ist die Verbreiterung, die durch das Wechselfeld hervorgerufen wurde, deutlich zu erkennen und von der Verbreiterung in Fig. 10 wohl zu unterscheiden. Das Leuchten ist schwächer geworden, da sich die Intensität über eine größere Fläche verteilt.

Dieses Verhalten läßt nur eine Deutung zu. Die A. F. muß hiernach ein Maximum *endlicher* Breite haben. Anderenfalls würde auch nach Einschalten der Wechselspannung nur ein ganz dünner Elektronenstrahl am ursprünglichen Ort beobachtet werden. Damit scheint die Gestalt der A. F., wie sie von Hanle und Mitarbeitern und auch in dieser Arbeit bei den Na-Linien bestimmt wurde, sichergestellt zu sein.

Die hier beschriebene Methode liefert bisher nur den Beweis der endlichen Breite des Maximums der A. F. Quantitative Angaben über die wirkliche Breite lassen sich erst machen, wenn man die Elektronengeschwin-

digkeits-Verteilungsfunktion erfassen kann. Es ist beabsichtigt, die zuletzt beschriebene Methode, da sie sich gut bewährt hat, soweit auszubilden, daß sie diese quantitative Bestimmung gestattet.

4. Meßergebnisse.

a) Gang der Aufnahme. Die im vorigen Kapitel beschriebene Methode liefert den Nachweis der Brauchbarkeit der Hanleschen Methode. Die

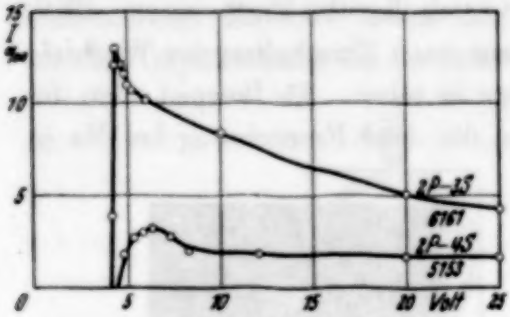


Fig. 12.

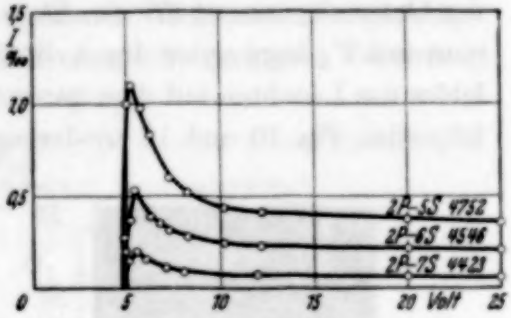


Fig. 13.

Fig. 12 und 13. Anregungsfunktionen der scharfen Nebenserie[1]).

folgenden Resultate sind mit der ursprünglichen Anordnung gewonnen worden (s. S. 74, Fig. 1). Auf jede Platte kam außer dem Elektronenstoßleuchten noch eine Stufenfilteraufnahme. Die so erhaltenen Spektrogramme wurden photometriert und daraus die A. F. gewonnen.

b) Anregungsfunktionen. Es wurde die A. F. von fünf Linien der scharfen und diffusen Nebenserie (N. S.), sowie der *D*-Linien im Bereich

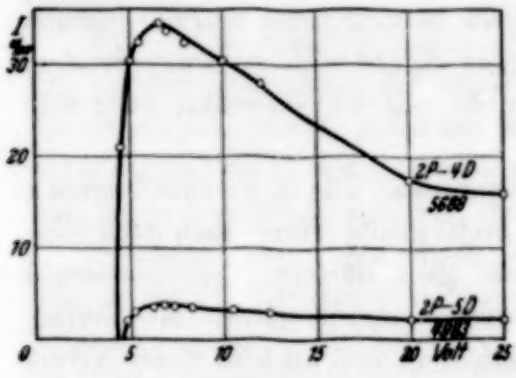


Fig. 14.

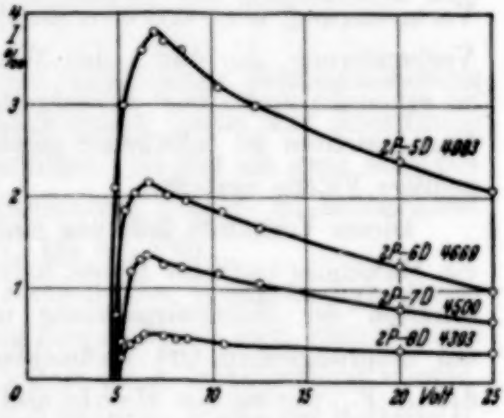


Fig. 15.

Fig. 14 und 15. Anregungsfunktionen der diffusen Nebenserie.

[1]) Die Kurven für eine Serie sind der besseren Übersicht wegen in zwei Diagrammen mit verschiedenem Maßstab dargestellt.

zwischen 2 und 200 Volt aufgenommen. In Tabelle 1 sind die Linien und ihre Termkombinationen zusammengestellt[1]). Die Resultate werden in den folgenden Fig. 12 bis 18 dargestellt, und zwar sind die hier wiedergegebenen Kurven die dem Mittelwert am nächsten kommenden Meßergebnisse. Die Ordinaten der Kurven sind untereinander vergleichbar mit Ausnahme derer für die *D*-Linien (über Intensitätsverhältnisse vgl. den nächsten Abschnitt).

Der Verlauf der A. F. der Linien 6161 und 5153 ist nicht ganz sicher, da wegen ihrer ungünstigen spektralen Lage die Abweichungen der Einzel-

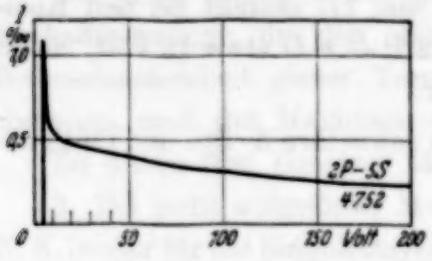


Fig. 16.

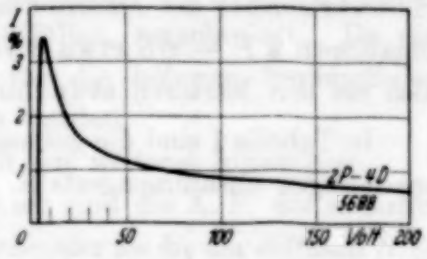


Fig. 17.

Fig. 16 und 17. Beispiele der vollständigen A. F. jeder Serie.

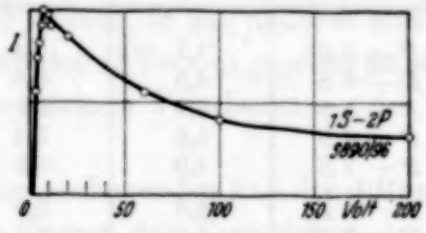


Fig. 18. Anregungsfunktion der *D*-Linien.

messungen vom Mittelwert am größten sind. Gezeichnet sind die A. F. in ihrem Verlauf nur bis 25 Volt, da nach höheren Voltgeschwindigkeiten zu ein gleichmäßiger Abfall eintritt. Nur die Fig. 16, 17 und 18 geben die vollständige A. F. wieder als Beispiel für jede Serie. Für die anderen Linien ist der Abfall in Tabelle 3 angegeben.

Auf das unterste Glied der diffusen Nebenserie $\lambda = 8194$, $2P - 3D$ mußte verzichtet werden, da es nicht bei erträglichen Belichtungszeiten zu erhalten war.

Sämtliche Linien weisen nur *ein* Maximum auf. Der Einsatz erfolgt bei ihrer Anregungsspannung (A. Sp.); allerdings erschienen die Linien bei einer geringeren Elektronengeschwindigkeit als ihrer A. Sp. entspricht,

[1]) Die Dublettkomponenten konnten nicht getrennt werden. Deswegen ist auch bei der Termbezeichnung die Duplizität weggelassen worden. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich jeweils auf die stärkere Komponente.

wegen des unvermeidlichen Kontaktpotentials in der Röhre. Hier hatte es einen negativen Wert von einigen Zehntel Volt. Dieses ist nicht verwunderlich, da die Alkalien die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen erniedrigen.

Die Intensität steigt rasch bis zum Maximum an, um nach Überschreitung desselben bei Vergrößerung der Elektronenbeschleunigung wieder abzufallen. Die Spannung, bei der das Maximum sich befindet, bezeichnet man nach Seeliger als Optimalspannung. Der Abfall der A. F. erfolgt bei der scharfen Nebenserie schneller als bei der diffusen. Die ungefähre Halbwertsbreite des Maximums (s. Fig. 16 und 17) beträgt bei den Kombinationen $2\,P - mS$ etwa 3 Volt und bei $2\,P - mD$ etwa 15 Volt, sie ist also bei den letzteren etwa fünfmal größer.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Linien sowie ihre A. Sp. und Optimalspannungen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Å	Termkombination	A. Sp. Volt	Opt. Sp. Volt	
6161	$2\,P - 3\,S$	4,1	4,4	
5153	$2\,P - 4\,S$	4,5	6,3	
4752	$2\,P - 5\,S$	4,7	5,2	scharfe
4546	$2\,P - 6\,S$	4,8	5,4	N. S.
4423	$2\,P - 7\,S$	4,9	5,5	
5688	$2\,P - 4\,D$	4,3	6,6	
4983	$2\,P - 5\,D$	4,6	6,8	diff.
4669	$2\,P - 6\,D$	4,8	6,5	N. S.
4500	$2\,P - 7\,D$	4,9	6,4	
4393	$2\,P - 8\,D$	5,0	6,3	
5890/96	$1\,S - 2\,P$	2,1	7,0	H. S.

Bei den $2\,P - mS$-Kombinationen sieht man deutlich, daß das Maximum mit wachsender A. Sp. sich nach höheren Voltgeschwindigkeiten verschiebt. (Die Linie 5153 fällt aus der Reihe heraus, doch konnte, wie schon erwähnt, ihre A. F. nicht sicher bestimmt werden.) Für die diffuse N. S. scheint diese Regel nicht zu gelten, denn von dem Glied $2\,P - 6\,D$ an rückt die Optimalspannung nach niederen Voltgeschwindigkeiten.

Dieser Widerspruch besteht jedoch nur scheinbar. Zur Erklärung brauchen wir nur die Gesetzmäßigkeiten, die W. Hanle[1]), W. Schaffer-

[1]) W. Hanle, a. a. O.

nicht[1]) und K. Larché[2]) bei den Singulett-Triplettsystemen fanden, heranzuziehen. Sie lassen sich in folgenden drei Sätzen fassen:

1. Linien vom gleichen oberen Term haben ähnliche A. F., desgleichen Linien einer Serie, da sie von ähnlichen oberen Termen ausgehen.

2. Innerhalb einer Serie verschiebt sich mit wachsender Gliednummer das Maximum der A. F. um einen der Verschiebung der A. Sp. proportionalen Betrag.

3. Innerhalb einer Serie wird mit wachsender Gliednummer das Maximum schärfer.

Das dritte Gesetz erfährt eine plausible Deutung. Die A. F. wird durch Kaskadensprünge, die den oberen Term auffüllen, verschmiert. Da die Wahrscheinlichkeit dieser Termauffüllung für die höheren Serienglieder abnimmt, muß das Maximum ausgeprägter werden.

Zu diesen drei Gesetzen läßt sich noch ein weiteres hinzufügen:

4. Bei nicht aufgelöster Multiplettstruktur sind die A. F. der scharfen N. S. (außer für die Singulettsysteme) stets schmaler als die der diffusen N. S.

Die Richtigkeit dieses Satzes ist sofort einzusehen. Während die D-Terme stets mehrfach sind (mit Ausnahme derer der Singulettsysteme), sind die S-Terme immer einfach, so daß dadurch eine größere Mannigfaltigkeit der Kombination mit den D-Termen gegeben ist als mit den S-Termen[3]). Hieraus ergibt sich die stärkere Verschmierung der A. F. der $2\,P - m\,D$-Kombinationen.

Für den speziell hier vorliegenden Fall der diffusen N. S. des Natriums ist mittels des dritten Satzes das Verschieben des Maximums nach der A. Sp. zu erklärlich. Die oben zitierten Autoren konnten diesen Effekt nicht beobachten, weil bei ihnen die A. Sp. nicht so eng beisammen liegen wie bei Na. Für die scharfe N. S. ist dieser Effekt ebenfalls nicht zu erwarten, da das Maximum so wie so sehr schmal ist.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit läßt sich also sagen, daß die früher bei den Singulett-Triplettsystemen gefundenen Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf der A. F. auch für Dublettsysteme Gültigkeit besitzen.

Gegenüber den Linien der N. S. bereitete die Messung der D-Linien große Schwierigkeiten. Es ist einzusehen, daß die A. F. bei höheren Elek-

---

[1]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

[2]) K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931.

[3]) Voraussetzung für den vierten Satz ist, daß die A. F. von den aufgespaltenen D-Termen verschieden ist. Nach Schaffernicht ist dieses bei Hg der Fall. Er findet z. B. für

$\lambda = 3654$ Å, $2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$, Maximum bei 11 und 30 Volt.

$\lambda = 3650$ Å, $2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$, Maximum bei 10,5 Volt.

tronengeschwindigkeiten nicht richtig wiedergegeben wird. Durch das stoßende Elektron erhalten auch die Natriumatome eine gewisse Geschwindigkeit. Der dadurch bedingte Dopplereffekt bedeutet eine Verbreiterung der Linie. Dieses heißt jedoch, daß die Linienform von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt.

Einfache Stoßbetrachtungen ergeben für die Geschwindigkeit U des gestoßenen Atoms und die Linienverbreiterung $\Delta\lambda$ bei 10 und 100 Volt die in Tabelle 2 eingetragenen Werte.

Tabelle 2.

	10 Volt	100 Volt	$\delta\lambda$
Na_{5890}	$U = 10^4$ cm · sec^{-1} $\Delta\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$ Å	10^5 cm · sec^{-1} $1 \cdot 10^{-3}$ Å	$1 \cdot 10^{-2}$ Å

In Spalte 4 ist die natürliche Halbwertsbreite $\delta\lambda$ angegeben, und zwar für 10^{-3} mm Druck, entsprechend einer Temperatur von etwa 500° abs. Diese Halbwertsbreite berechnet sich nach der Formel

$$\delta\lambda = 3{,}58 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \sqrt{\frac{T}{a}}\,^{1}),$$

in der a das Atomgewicht und T die Temperatur bedeuten. Man sieht aus Tabelle 2, daß für 100 Volt die Stoßverbreiterung für Natrium von derselben Größe wird, wie die natürliche Halbwertsbreite der Linie. Aus diesem Grunde ist ersichtlich, daß bei höheren Voltgeschwindigkeiten die Intensität der D-Linien größer gemessen wird als sie in Wahrheit ist, da die Absorption mit der Linienbreite abnimmt. Es erfolgt also der gemessene Abfall der A. F. weniger langsam als der wirkliche.

c) Intensitätsverhältnisse. Wie schon erwähnt, sind die A. F.-Kurven, mit Ausnahme derer für die D-Linien, alle untereinander vergleichbar. Als Ordinaten sind die absoluten Ausbeuten angegeben, über welche im nächsten Abschnitt berichtet wird.

Zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse (I. V.) von Linien, die über einen längeren Spektralbereich verteilt sind, benötigt man, wegen der ungleichen Empfindlichkeit der photographischen Platte, eine Vergleichslichtquelle mit bekannter Energieverteilung. Als solche diente eine Kohlenbogenlampe, die mit dem Stufenfilter die Schwärzungsmarken lieferte. Sie wurde mittels einer geprüften Wolfram-Bandlampe geeicht. Die Energie-

[1]) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.

verteilung der W-Bandlampe wurde nach dem Planckschen Strahlungsgesetz berechnet und mit dem Emissionsvermögen des W korrigiert Die so erhaltene Eichkurve des Kohlenbogens war identisch mit der beberechneten für eine Temperatur von 3800° und eine Stromdichte von 0,5 Amp./mm². [Die Stromdichte muß nach Patzelt[1]) wenigstens 0,3 Amp./mm² betragen, um eine konstante Flächenhelligkeit zu gewährleisten.]

Um eine längere Schwärzungskurve zu erhalten, wurden von der Kohlenbogenlampe auf jeder Platte zwei Aufnahmen mit gleichen Belichtungszeiten, jedoch mit verschiedener Intensität, gemacht. Die Intensitätsänderung wurde mittels eines geeichten Grauglases erreicht. Darunter kam die Aufnahme des Na-Spektrums. Die Auswertung der Platten erfolgte derart, daß außer den Linien noch die Vergleichsspektren an den Stellen, die den Linien entsprechen, photometriert wurden. Aus der Schwärzungskurve konnte dann die Intensität der betreffenden Linie direkt entnommen werden, wenn man die Schwärzung der ungeschwächten Stelle des Stufenfilters gleich der berechneten Energie setzte. Hierbei war allerdings noch die Dispersion des Spektrographen zu berücksichtigen. Diese Korrektion ist von K. Larché[2]) beschrieben worden.

Die Messung der I. V. brauchte nur bei einer Elektronengeschwindigkeit zu erfolgen. Mit Hilfe der A. F. lassen sich alle I. V. bei jeder beliebigen Spannung bestimmen. Diese Messung erfolgte bei 60 Volt, da hier die A. F. schon ziemlich abgeklungen ist, und kleine Spannungsänderungen sich nicht allzu störend bemerkbar machen. Diese Forderung muß erfüllt sein, da bei diesen Messungen Belichtungszeiten von 8 bis 12 Stunden für jede einzelne Aufnahme nötig waren. Es konnte nämlich nicht die volle Öffnung der Spektralkamera ausgenutzt werden, und zwar aus folgendem Grunde.

Bei den A. F.-Messungen wurde zur Abbildung des Elektronenstoßleuchtens die ganze Kollimatoröffnung ausgenutzt, während die Abbildung des Kohlenbogens auf das Kollimatorobjektiv erfolgte, um jede Vignettierung zu vermeiden. Durch die relativ große Dispersion der drei Prismen gelangten die Randstrahlen der voll ausgenutzten Kollimatoröffnung nicht in die Kamera. Es wurde also von dem Stoßleuchten ein Teil abgeblendet, nicht aber von dem Licht des Kohlenbogens. Würde man aus diesen Aufnahmen die I. V. bestimmen, so würde die Intensität der nach dem Rande der Kassette zu gelegenen Spektralbereiche wie Rot und Blau zu klein be-

[1]) F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66, 1923.
[2]) K. Larché, a. a. O.

stimmt werden. Deshalb mußte das Kollimatorobjektiv soweit abgeblendet werden, bis alle Strahlen nach der Zerlegung auch in die Kamera gelangten. Für die Messung der A. F. war diese Blende nicht notwendig, da hier nur die Intensitäten der einzelnen Linien in sich in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bestimmt wurden.

Die Resultate der I. V.-Bestimmung sollen im nächsten Abschnitt über absolute Ausbeute mit besprochen werden, da absolute Ausbeute und I. V. sich nur um einen Faktor unterscheiden.

d) Absolute Ausbeute. In der eingangs erwähnten Arbeit von Ornstein[1]) wird die Ausbeute der *D*-Linien nach einer photographischen Methode durch Vergleich mit einer absolut geeichten Hg-Lampe bestimmt. Er erhält als Resultat, daß im günstigsten Falle, d. h. bei der Optimalspannung, 5% aller gaskinetischen Stöße die Emission eines Lichtquants der *D*-Linien bewirken. Dieser Wert ist für eine Resonanzlinie unwahrscheinlich klein, wenn man die Ausbeute der Hg-Linie 2537 damit vergleicht. Diese ist von Bricout[2]) zu über 20% gemessen worden. Dabei ist zu beachten, daß diese Linie als Interkombinationslinie nicht allzu stark zu erwarten ist. Die größte Fehlerquelle von Ornstein liegt in der Vernachlässigung der Absorption, da er bei dem hohen Druck von $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ mm arbeitet.

W. Hanle und W. Schaffernicht[3]) haben für die Quecksilberlinien die absolute Ausbeute (a. A.) bei Elektronenstoßanregung nach einer photoelektrischen Methode bestimmt. Sie geben die Ausbeute in Prozenten der gaskinetischen Stöße an. Ihre Werte stimmen mit denen von Valasek[4]) vermittelst photographischer Photometrie gemessenen überein. Aus diesem Grunde erhalten diese Messungen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und können als Standardwerte benutzt werden. Thieme[5]) hat in seiner Dissertation die a. A. der Heliumlinien im Anschluß an diese Werte gemessen. In vorliegender Arbeit wurde die a. A. der Natriumlinien mittels der Thiemeschen Werte bestimmt. Damit werden natürlich die Unsicherheiten, die durch Apparatur und Methode bedingt sind, weiter vergrößert. Ein direkter Anschluß des Natriums an die Quecksilberwerte ist jedoch nicht möglich, da Natrium und Quecksilber miteinander reagieren und dann keine sauberen Versuchsbedingungen mehr vorliegen.

---

[1]) L. Ornstein u. B. Baars, a. a. O.
[2]) P. Bricout, Journ. de phys. et le Radium **9**, 88, 1928.
[3]) W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys. **6**, 905, 1930.
[4]) J. Valasek, Phys. Rev. **29**, 817, 1927.
[5]) O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932.

Die Messung der a. A. geschah auf folgende Weise. Im Elektronenstoßrohr befand sich außer dem Natrium bestimmten Dampfdruckes noch Helium von bekanntem Druck. Es wurde bei 60 Volt Elektronengeschwindigkeit das Intensitätsverhältnis von je einer Helium- und Natriumlinie bestimmt und zwar wurden dazu folgende Linien benutzt:

$$\text{He},\ \lambda = 5016\ \text{Å},$$
$$\text{Na},\ \lambda = 4983\ \text{Å}.$$

Entnimmt man der Thiemeschen Arbeit die a. A. für He_{5016} und setzt diesen Wert hier ein, so würde man die a. A. von Na_{4983} richtig erhalten, wenn beide Gase unter gleichen Bedingungen vorlägen, d. h. gleichen Wirkungsquerschnitt hätten und unter gleichem Druck ständen. Da das nicht der Fall ist, muß man das gefundene I. V. noch mit dem Verhältnis der Produkte aus Druck und Wirkungsquerschnitt (W. Q.) dividieren, um die wahre absolute Ausbeute zu erhalten. Mit Hilfe des derart bestimmten Wertes für die Linie 4983 und der I. V. kann die a. A. für alle Na-Linien angegeben werden, was in Tabelle 3 geschehen ist.

Das Verhältnis der W. Q. kann man durch das Verhältnis der Quadrate der Atomradien ersetzen, wenn man von gaskinetischen Vorstellungen ausgeht. Dies ist bei der Berechnung der Werte von Tabelle 3 auch geschehen. Für He ist dabei derselbe Radius eingesetzt, wie ihn auch Thieme benutzt hat, nämlich $R = 0{,}96$ Å. Der gaskinetische Radius für Na ist nicht bekannt. Er wurde daher aus dem Ramsauer-Wirkungsquerschnitt (W. Q.) berechnet. Dieser ist angegeben in cm^2/cm^3 bei einem Druck von 1 mm Hg. Er gibt also die in der Volumeneinheit enthaltenen absorbierenden Querschnitte an. Um daraus den Wirkungsquerschnitt eines einzelnen Atoms (w. q.) zu erhalten, muß man durch die Zahl der im Kubikzentimeter bei 1 mm Druck vorhandenen Atome dividieren. Es ist also:

$$\text{w. q.} = \frac{760}{2{,}7 \cdot 10^{19}}\ \text{W. Q.} = 28{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{W. Q.}$$

Da das Atom als Scheibchen mit der Fläche w. q. $= r^2\pi$ gedacht wird, so folgt für den Radius

$$r = \sqrt{\frac{28{,}2}{\pi}}\ 10^{-18}\ \text{W. Q.} = 3 \cdot 10^{-9}\ \sqrt{\text{W. Q.}}\ \text{cm},$$
$$= 0{,}3\ \sqrt{\text{W. Q.}}\ \text{Å}.$$

Diese Formel, die von Brüche[1]) angegeben wurde, gestattet also eine Berechnung des Atomradius aus dem Ramsauer-Wirkungsquerschnitt.

[1]) E. Brüche, Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. VIII, S. 185, 1929.

Damit ist der Radius natürlich von der Elektronengeschwindigkeit abhängig. Bei den folgenden Ausbeuteberechnungen wurde

$$r = 4{,}25\,\text{Å}$$

eingesetzt, ein Wert, der sich aus dem für 60 Volt gültigen W. Q. von 200 cm^2/cm^3 ergibt[1]).

Tabelle 3.

Absolute Ausbeute bei:

Kombination		Opt. Sp. ‰	60 Volt ‰	100 Volt ‰	200 Volt ‰
$2P-3S$	6161	13,0	4,0	3,2	2,5
$2P-4S$	5153	3,2	1,0	0,75	0,55
$2P-5S$	4752	1,1	0,36	0,30	0,20
$2P-6S$	4546	0,53	0,20	0,18	0,12
$2P-7S$	4423	0,20	0,08	—	—
$2P-4D$	5688	34,4	10,0	8,3	5,9
$2P-5D$	4983	3,8	1,8	1,3	0,76
$2P-6D$	4669	2,16	1,0	0,73	0,37
$2P-7D$	4500	1,38	0,6	0,43	0,2
$2P-8D$	4393	0,5	0,25	0,18	0,09

Wie schon früher erwähnt, bereitete die Messung der A. F. der D-Linien große Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung der absoluten Ausbeute derart steigerten, daß die Messung unmöglich wurde. Der Grund hierfür liegt in der ungeheuer großen Absorption. Nach neueren Absorptionsmessungen von H. Kohn[2]) kann man leicht ausrechnen, daß man bei Drucken von etwa 10^{-7} mm arbeiten müßte, um nicht durch Selbstabsorption gestört zu werden. Solch niedrige Drucke sind jedoch bei Elektronenstoßversuchen nicht anzuwenden, da die Intensität zu gering und damit die Belichtungszeiten zu ausgedehnt würden.

Es ist geplant, im Jenaer Institut die a. A. der D-Linien nach einer photoelektrischen Methode zu bestimmen. Die Versuche sind bereits im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Anregungsfunktionen der Nebenserien des Na, sowie der D-Linien im Bereich zwischen 2 und 200 Volt gemessen. Die erhaltenen Resultate werden mit den früheren A. F.-Messungen an Singulett-Triplettermsystemen verglichen und die Gültigkeit der dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten für das Dublettermsystem bestätigt.

[1]) R. Brode, a. a. O.

[2]) H. Kohn, noch nicht veröffentlicht.

2. Die relativen Intensitäten der Natriumlinien werden bestimmt. Im Anschluß an eine Arbeit von Thieme wird weiterhin die absolute Ausbeute der Na-Linien bei Elektronenstoßanregung in Prozenten der gaskinetischen Stöße angegeben.

3. Durch eine magnetische Ablenkungsmethode wird die endliche Breite des Maximums der A. F. nachgewiesen und damit der Streitpunkt zwischen Hanle und Mitarbeitern einerseits und Michels andererseits zugunsten des ersteren entschieden.

4. Die Durchlässigkeit eines Pt-Quarzstufenfilters wird in allen Dicken als merklich unabhängig von der Wellenlänge festgestellt in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen von Hopmann und Kienle.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1930, 1931 und 1932 im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Hanle danke ich herzlichst für die Anregung und sein förderndes Interesse. Herr Geheimrat Prof. Dr. M. Wien, der Vorstand des Instituts, hat durch großzügige Überlassung von Institutsmitteln die Durchführung der Arbeit ermöglicht. Dafür gilt ihm mein aufrichtiger Dank. Herrn Dr. K. Larché, Jena und Herrn E. W. Pike, Princeton habe ich für viele anregende Diskussionen zu danken. Der Helmholtzgesellschaft, die durch Bereitstellung von Mitteln die Arbeit unterstützte, bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet. Der Carl Zeiss-Stiftung, Jena, sowie der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin, danke ich für freundliches Entgegenkommen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot.

Von **Hermann Slevogt** in Bonn.

(Eingegangen am 16. Februar 1933.)

Die Spektra der Metallbogen von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel werden auf sensibilisierten Platten im Gebiet λ 6000 bis λ 9000 mit hoher Dispersion photographiert und gemessen; die Resultate werden mit früheren Messungen verglichen.

Bekanntlich ist unsere Kenntnis des roten und infraroten Teiles vieler Spektra trotz der verdienstvollen Untersuchungen von C. C. Kiess und W. F. Meggers noch außerordentlich mangelhaft. Deswegen möchte die vorliegende Arbeit durch Wellenlängenmessung in den astrophysikalisch wichtigen Bogenspektra der Eisengruppe[1]) einen Beitrag liefern zur Erforschung dieses Spektralbereiches, der aus verschiedenen Gründen bedeutsam zu werden verspricht. Da die Untersuchung als reine Messungsarbeit gedacht war, wurde von Einordnungsversuchen abgesehen — der größte Teil der Linien ist bereits eingeordnet —; dagegen wurde der Zugehörigkeit der Linien und dem Verhalten der Verunreinigungslinien neben der Messung einige Aufmerksamkeit gewidmet.

Um den Umfang der Arbeit nicht zu groß werden zu lassen, verzichte ich auf eine Besprechung der Literatur[2]) und gebe hierunter außer den Erläuterungen zu den Tabellen und den notwendigen experimentellen Daten lediglich eine kurze Zusammenstellung früherer Arbeiten über die Bogenspektra von Cr, Mn, Co und Ni in dem betrachteten Wellenlängenbereich.

---

[1]) Eisen selbst durfte hier außer Betracht bleiben, da es schon viel genauer bekannt ist und zudem gleichzeitig von anderer Seite bearbeitet wurde (Dissertation Lorenz Schmitz, Bonn 1932).

[2]) Für die auf Bd. VIII des Handbuchs der Spectroscopie von Kayser und Konen sowie auf die Dissertation (Bonn 1932) verwiesen werde.

(Man wolle bemerken, daß bei Cr und Mn neben den Linien- auch ziemlich kräftige Bandenspektra erscheinen, während Co und Ni im Bogen hier lediglich Linienspektra zeigen.)

Frühere Arbeiten[1]).

L bzw. *B* hinter dem Namen des Autors zeige an, daß die Arbeit sich mit Linien bzw. Banden des betreffenden Elements befaßt.

Chrom.

Messung	Einordnung
Stüting *B, L* (49),	C. C. und H. K. Kiess *L* (27),
Meissner *L* (42),	Catalán *L* (7), (8), (15),
Hall *L* (20),	C. C. Kiess *L* (28), (29),
C. C. Kiess und W. F. Meggers *B, L* (26),	Mecke und Guillery *B* (39),
A. S. King *L* (31),	Mecke *B* (40),
Ferguson *B* (17).	Ferguson *B* (17).

Mangan.

Messung	Einordnung
Kilby *L* (30),	Catalán *L* (7), (13),
Casaretto *B* (6),	McLennan und McLay *L* (38),
Wali-Mohammad *L* (52),	H. N. Russell *L* (45), (46),
Fuchs *L* (19),	
C. C. Kiess und W. F. Meggers *B, L* (26),	Casaretto *B* (6),
A. S. King *L* (35),	Mecke und Guillery *B* (39),
Seward *L* (48).	Mecke *B* (40).

Kobalt.

Messung	Einordnung
Stüting (49),	F. M. Walters (53),
Krebs (36),	Catalán und Bechert (9), (10),
Dhein (16),	Sur (50),
C. C. Kiess und W. F. Meggers (25),	H. N. Russell (45), (46),
A. S. King (32), (34).	Catalán (11), (12), (14).

[1]) Die in Klammern stehenden Zahlen verweisen auf die Literaturübersicht am Schluß der Abhandlung.

Nickel.

Messung	Einordnung
Stüting (49),	F. M. Walters (54),
Hamm (21)	Bechert und Sommer (3),
C. C. Kiess und W. F. Meggers (25),	Bechert (4),
A. S. King (32), (34).	H. N. Russell (46), (47).

Aufnahme der Spektra.

Als *Lichtquelle* wurde auf Grund längerer Versuchsreihen der Metallbogen gewählt[1]). Hierbei bewährte sich als zweckmäßig die folgende Anordnung, wie sie ganz ähnlich bereits von Stüting (49) benutzt wurde: Nahezu würfelförmige, ungefähr $^1/_2$ bis 1 cm³ große Stücke des zu untersuchenden Metalls wurden in Haltern aus Bandeisen (Kühlwirkung durch große Oberfläche!) mit Schrauben festgezogen und mit ihnen in einem Handregulator üblicher Bauart befestigt. Die *Stromstärke* wurde aus bekannten Gründen möglichst niedrig (unter $1^1/_2$ bis 2 Amp.) gehalten. Das verwendete Chrom (nach Goldschmidt) stammte aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; Mangan (in Stücken, nach Goldschmidt), Kobalt und Nickel (in Würfeln) wurden von Merck bezogen. Sämtliche Aufnahmen wurden in erster Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 2,63 Å/mm) durchgeführt; um Überlagerung höherer Ordnungen zu vermeiden, wurde ein *Zeissfilter* OG 2 in den Strahlengang eingeschaltet, das sich recht gut bewährte. Von einer Angabe der *Spaltbreite* sehe ich ab, da sie sich als nicht reproduzierbar erwies. Die *Belichtungszeiten* betrugen von 30 Minuten bis zu 11 Stunden. Als *Aufnahmematerial* wurden unterhalb 7000 Å panchromatische Platten von Agfa und von Ilford verwandt; beide arbeiteten vorzüglich. Für den Bereich höherer Wellenlängen wurden gewöhnliche Platten mit *Neocyanin* sensibilisiert nach den Arbeitsvorschriften, wie sie von Lueg[2]) im hiesigen Institut entwickelt und (37) S. 14 angegeben worden sind. Da es sich als unmöglich erwies, die Agfa-Normal-Platten von 15° Scheiner wieder zu beschaffen, auf die Luegs Verfahren eingestellt ist, entsprachen die Ergebnisse der Sensibilisierung nicht ganz den Erwartungen. Um das Gebiet bei λ 7000 zu erhalten, in dem die

---

[1]) Der Kohlebogen, mit Metall oder Metallsalz beschickt, gibt zwar höhere Lichtstärke, zeigt aber die störenden „Kohlebanden" — man vgl. Birkenbeil, Dissertation Bonn 1931 — allzu intensiv; der analoge Grund („Eisenbanden") verbietet die Verwendung einer Metallperle im Pfundbogen.

[2]) Für liebenswürdige Anleitung beim Sensibilisieren wie auch für mancherlei freundliche Ratschläge bin ich Herrn Dr. Lueg sehr zu Dank verpflichtet.

Empfindlichkeit der panchromatischen Platten stark abnimmt, während die Sensibilisierungswirkung des Neocyanins noch nicht sehr groß ist, wurden Ilford-Impress-Platten mit *Dicyanin* nach bekanntem Rezept sensibilisiert. *Entwickelt* wurden die Platten 5 Minuten mit Rodinal 1 : 15.

Ausmessung.

Die Ausmessung der Platten mußte nach der Koinzidenzmethode vorgenommen werden, da in dem hier untersuchten Gebiet brauchbare internationale Sekundärnormalen noch nicht gemessen sind. Als *Normalen* dienten oberhalb 6740 Å die internationalen Sekundärnormalen von 1928 (in zweiter Ordnung), unterhalb dieser Wellenlänge jedoch nicht die roten Normalen[1]), sondern ausgesuchte Eisenlinien zweiter Ordnung, als deren Wellenlängen die Mittelwerte aus Kaysers Hauptlinien (24) genommen wurden. Der zur Reproduktion der Normalen verwandte *Eisenbogen* entsprach genau den Vorschriften der International Astronomical Union [entnommen aus (23), S. 85].

Die *Meßmethode* und ihre Fehlerquellen sind bekannt [man vergleiche etwa Dhein (16)]; für eine ausführliche Fehlerdiskussion werde auf S. 12—24 der Dissertation verwiesen. Von der Angabe absoluter Werte für den *Meßfehler* sehe ich ab und gebe dafür eine Einteilung in Genauigkeitsklassen[2]) $A, B, C, \ldots$ derart, daß Klasse A diejenigen Linien enthält, welche anscheinend am besten gemessen sind usf. Es möge ausdrücklich bemerkt werden, daß aus der Anzahl der mitgeteilten *Dezimalen* keine Schlüsse auf deren Zuverlässigkeit zu ziehen sind!

Vergleich mit früheren Messungen.

Wie man aus der Gegenüberstellung in den Tabellen ersieht, ist die Übereinstimmung mit den Messungen von Stüting, Krebs, Dhein u. a. befriedigend, während die Abweichungen gegenüber den Werten von Kiess und Meggers aus (25) bzw. (26), die für das langwellige Gebiet allein zum Vergleich dienen können, vielfach mehrere hundertstel Å betragen. Das ist auffällig, wenngleich Meggers und Kiess mit kleiner Dispersion arbeiten, so daß ihr Meßfehler schon einige Größe haben dürfte[3]). Da nun eine Prüfung der Genauigkeit durch Vergleich mit anderen Messungen im lang-

[1]) Da bei λ 6678 die letzte Korrektur noch 0,009 Å betrug!

[2]) Nach dem Vorgang von Burns und Meggers und Kiess (26).

[3]) Die Autoren geben in (25) nur an, vermutlich sei ihr Fehler im allgemeinen kleiner als 0,02 bis 0,03 Å.

welligen Gebiet lediglich bei Eisen möglich ist, stelle ich hierunter die acht letzten Wellenlängen aus der Interferometermessung (41), ebenfalls von Kiess und Meggers, zusammen mit den zugehörigen Werten aus (25) und den Mittelwerten aus Kaysers Hauptlinien (24). Hiernach sind die Diskrepanzen bei anderen Elementen nicht mehr verwunderlich, wenngleich im kurzwelligen Gebiete die Übereinstimmung im allgemeinen besser ist.

λ	nach Meggers u. Kiess		nach Kayser
	(25)	(41)	(24)
8824	18	238	24
8688	58	641	640
8661	85	915	918
8514	01	088	—
8468	35	422	425
8387	74	787	786
8331	94	956	96
8327	04	069	07

Bemerkungen zu den Tabellen.

Anordnung. Die einzelnen Kolonnen enthalten, links beginnend: Nr. der Linie; Wellenlänge in ganzen Å; die Mittelwerte aus Kaysers Hauptlinien (Dezimalen der Wellenlänge, Element, Intensität); die Angaben aus den Arbeiten Kings (Temperaturklasse, Intensität); die Daten der einzelnen Beobachter [Dezimalen der Wellenlänge[1]), Intensität. Genauigkeitsklasse — wo vorhanden, gelegentlich Bemerkungen über das Aussehen der Linien]. — Bemerkungen zu den einzelnen Linien, nach Liniennummern geordnet, stehen unter dem Strich.

Abkürzungen. „Kayser" bezeichnet Kaysers Hauptlinien der Linienspektren (24). — M. u. K. bedeutet W. F. Meggers und C. C. Kiess. — *BS* Interferometermessung des Bureau of Standards [nach (23)]. — *d* doppelt, *di* diffus, *p* part of band structure, *u* unscharf, *U* sehr unscharf und *W* Wisch sind Angaben der Beobachter. — Die Notiz *a* (= measured only once) ist hier fortgelassen. — + heißt: die betreffende Linie ist auf der Platte zu sehen, aber aus irgendwelchen Gründen schlecht meßbar.

[1]) Es sind die Originalwellenlängen der Beobachter mitgeteilt, da die seither erfolgten Änderungen der Bezugsnormalen lediglich Korrekturen kleiner als 0,01 Å nötig gemacht hätten.

Tabelle der Chromlinien.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.	Hall	Stüting
1	6045			+		403 *u*	420 3*A*
2	6047			+		665 1	676 4*C*
3	6102	71 Cr 3		—		709 2	701 6*B*
4	6135	77 Cr 5		+	75 2*E*	771 1*u*	835 6*A*
5	6202	71 Cr 4		(+)			
6	6261	27 Cr 3		—		287 2*u*	234 5*C*
7	6313	21 Cr 1		—		205 1*u*	198 4*A*
8	6327	44 Cr 4		+		447 1*u*	439 5*A*
9	6330	11 Cr 6	I*A* 25	106 7*A*	10 4*A*	116 6	109 10*B*
10	6362	87 Cr 5	I*A* 15	863 7*B*	83 4*A*	889 6	894 8*A*
11	6421	15 Cr 4		—			
12	6421			(+)		378 2	351 4*C*
13	6428	14 Cr 4		—		140 2	111 5*B*
14	6441	33 Cr 5		—			
15	6501	23 Cr 3	I*A* 2	+		212 3	230 6*A*
16	6516	02 Cr 3		—		026 2	011 5*B*
17	6529	19 Cr 4	V 2	+	01 1	197 2	166 5*B*
18	6537	95 Cr 3	I*A* 3	938 4*A*	95 2*B*	921 3	905 6*B*
19	6572	89 Cr 4	I*A* 2	905 3*B*	90 2*A*	894 2	880 5*B*
20	6580			+			906 4*A*
21	6594	69 Cr 4		660 3*B*	71 2*A*	698 2	658 5*B*
22	6597	6 Cr 3	V 2	568 4*B*	55 2*A*	596 2	655 4*C*
23	6607			+			350 3*C*
24	6608			+			870 3*B*
25	6612	20 Cr 4		231 3*A*	15 2*A*	224 1*u*	220 4*B*
26	6630	04 Cr 3	I*A* 4	013 6*E*	01 3*A*	049 3	025 7
27	6643			+	2,99 1*E*	06 1*u*	008 3*B*
28	6651			—			886 2*B*
29	6661	12 Cr 5	IV 12	094 6*C*	09 5*A*	121 4	108 7*A*
30	6663			—	93 1*E*		
31	6666			[280 2*C*]			
32	6669	26 Cr 4	IV 3	256 4*C*	25 4*A*	28 2	232 5*B*
33	6677			—	20 2*C*		217 3*B*
34	6680			+	18 2*C*		
35	6701			—			633 3*C*
36	6715	42 Cr 3		417 3*B*	36 3*A*	45 1	419 4*B*
37	6729	74 Cr 3		725 3*A*	74 3*A*		
38	6734	15 Cr 3		185 5*B*	16 2*A*	21 2*u*	149 3*A*
39	6737			[71 2*D*]			

Die Linien 1) bis 32) sind nur auf einer Platte gemessen. 1) und 2): je zwei Bandenlinien, bei Stüting und Hall vermutlich nicht getrennt. — 3) in bedenklicher Nähe der Ca-Linie 6102,72 8*R*; man vgl. (44); im Vakuumbogen 6102,716. — 4) M. u. K. bemerken selbst „*p* (d. h. Bandenlinie?)". — 5) Druckfehler bei Kayser? — 6) M. u. K. bringen die Linie 6261,25 unter Vanadium $i = 3$. — 10) Burns mißt in (5): 6362.889 2*C*, die Übereinstimmung mit Hall ist bemerkenswert. — 11) Druckfehler? — 12) Eisen! Burns 361; *BS* 356. — 14) zur Vervollständigung eines Multipletts vermutet Russell (44) Linien bei 6452,58 und bei 6467,18. — 16) Burns 6516,08 1*E*. — 17) M. u. K. zweifelhaft, ob Fe oder Cr; Burns 6529,04 1*E*. — 19) in bedenklicher Nähe der Resonanzlinie 6572,8 des Ca! — 20) Kayser gibt Nd 6580,90 5. — 22) Burns 6597,607 3*D*. — 30) M. u. K. bemerken selbst „*p*". — 33) und 34) M. u. K. bemerken selbst „*p*". — 36) Burns 6715,410 3*D*.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.	Hall	Stüting
40	6744			655 3*A*	65 1*B*		667 3*A*
41	6746			656 3*C*	65 1*C*		599 3*A*
42	6751	28 Cr 2		283 4*A*	28 2*A*		278 3*B*
43	6752			[58 4*E*]			
44	6757			764 4*A*	77 2*A*		788 3*B*
45	6762	47 Cr 2		429 5*A*	42 2*A*	47 2*u*	486 3*B*
46	6777			—	82 1		
47	6789			167 4*A*	25 3	18 2*u*	169 3*B*
48	6881	65 Cr 9	III 2	670 7*B*	62 9*A*	7 1*U*	
49	6882	41 Cr 9	III 5	404 7*C*	38 9*A*	48 2*U*	1 5
50	6883	04 Cr 9	III 10	031 9*B*	03 9*A*	04 2*U*	
51	6924	15 Cr 10	III 10	157 10*A*	14 10*A*	20 2*U*	(.6 5)
52	6925	23 Cr 9	III 6	218 8*C*	20 9*A*	24 2*U*	(4.6 5)
53	6925			922 2*D*	99 1*A*	91 1*U*	
54	6978	50 Cr 10	III 15	440 9*C*	51 10*A*	52 4*U*	7 5
55	6979	81 Cr 7		792 4*B*	79 7*A*	81 2*U*	
56	6980	84 Cr 2		+	81 2*A*		
57	6981	0 Cr 3		—	04 3*B*		
58	7170			64 3*E*	63 2*B*		
59	7185	5 Cr 2		515 6*C*	51 2*A*		
60	7188			070 6*A*	07 1*B*		
61	7207			[85 4*B*]			
62	7218			[624 4*B*]			
63	7236			[212 3*B*]			
64	7268			[67 4*C*]			
65	7355	96 Cr 10*R*		941 10*B*	93 10*A*	6,00 3*u*	6.4 5
66	7400	26 Cr 10		228 10*A*	22 10*A*	30 3*u*	6 5
67	7413			[35 2*C*]			
68	7419			[57 3*E*]			
69	7452			[40 3*E*]			
70	7462	39 Cr 10		36 10*C*	34 10*A*	43 3*u*	7 5

Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.	Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.
71	7513		[115 2*A*]		80	7885		4.95	01 1*E*
72	7722	9 Cr 2	903 3*B*	88 2*C*	81	7908	3 Cr 2	259 4*A*	30 2*A*
73	7724		+	63 1*E*	82	7910		490 4*B*	48 1*A*
74	7726		5,98 3*B*	00 1*B*	83	7917		819 3*B*	84 1*A*
75	7734		022 2*B*		84	7942	0 Cr 2	016 4*B*	00 2*A*
76	7763		018 2*B*	2.99 1*B*	85	7989		381 3*B*	37 1*A*
77	7808	3 Cr 2	+		86	7990		55 3*C*	51 1*A*
78	7842	0 Cr 2	—		87	7992		[32 4*D*]	
79	7861		—	30 1*E*	88	8007		+	97 1*B*

46) M. u. K. sind unsicher, ob Cr oder Mn. — 47) M. u. K.: Cr? Co? — 48) gestört durch Eisenlinie zweiter Ordnung. — Meissner gibt in (42) für 48) 6881,68; 49) 6882,38 3; 50) 6883,06 4; 51) 6924,16 4; 52) 6925,26 3; 53) 6926,00 1; 54) 6978,48 6; 55) 6979,85 4; 56) 6980,88 3. — 58) gestört durch Eisen zweiter Ordnung; M. u. K. meinen „*p*". — Die Linien 61) bis 65) sind nur auf einer Platte gemessen. — 65) Babcock (2) mißt in der Sonne 7355,893 1. — 70) Babcock (2) gibt 7462,342 2 **Cr**. Fe? — 79) identisch mit der Nickellinie 7861,10 4? — 80) blend! — 88) nur ein Schatten.

Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.	Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.
89	8008		[48 3*D*]		113	8483		(23) 3*E*	45 1*E*
90	8028		+	32 2	114	8511		072 3*C*	08 1*E*
91	8034		[977 4*A*]		115	8537		82 3*E*	89 1*E*
92	8045	(40) Rh 7	39 2*D*		116	8538		[216 3*B*]	
93	8059		[28 3*C*]		117	8543		[74 2*D*]	
94	8061		27 3*C*	29 1*B*	118	8548	8 Cr 2	871 6*B*	82 2*A*
95	8084		91 3*C*	98 1*A*	119	8555		53 5*A*	55 1*D*
96	8128		[21 2*D*]		120	8562		56 4*C*	63 1*E*
97	8163	2 Cr 2	+	21 3*B*	121	8582		[306 1*D*]	
98	8166		6 3*D*	64 1*D*	122	8583		2,96 2*D*	07 1*E*
99	8167		[95 2*D*]		123	8636		26 3*B*	32 1*E*
100	8224		[07 3*B*]		124	8643		05 4*A*	02 1*D*
101	8235	9 Cr 2	79 4*D*	90 2*B*	125	8687		45 3*B*	55 1*E*
102	8238		252 3*B*	26 1*B*	126	8707		43 2*B*	48 1*E*
103	8262		[01 2*B*]		127	8707		97 2*D*	98 1*E*
104	8287		216 3*A*	38 1*B*	128	8718		69 1*D*	78 1*E*
105	8290		56 2*D*	59 1*D*	129	8719		[25 0*E*]	
106	8303		[148 1*C*]		130	8947		206 6*B*	21 2*B*
107	8336		[813 1*C*]		131	8976	8 Cr 3	883 4*A*	88 3*A*
108	8338		[196 2*C*]		132	9009	97 Cr 6	920 6*A*	95 6*B*
109	8348	3 Cr 2	290 7*B*	27 2*B*	133	9017	08 Cr 5	076 6*B*	10 5*B*
110	8378		[51 3*C*]		134	9021	68 Cr 4	660 5*A*	69 4*B*
111	8450	3 Cr 2	263 6*A*	25 2*B*	135	9035	9 Cr 3	880 3*A*	88 3*B*
112	8455	2 Cr 2	25 5*E*	22 2*C*					

90) bei M. u. K. als Cr, Mn, Fe, Ni geführt. — 94) blend! — 98) breiter Streifen. — 99) identisch mit Co 8167,97 2? — 99) und 100) nur auf einer Platte. — 104) blend. — 108) Frl. Querbach bei Fe 8338,195 1. — 112) gestört. — 113) vermutlich handelt es sich um zwei verschiedene Bandenlinien. — 114) nur auf einer Platte. — 115) blend. — 116) bis 118) nur auf einer Platte. — 121) Querbach: Fe 8582,299 2. — 122) blend. — Meissner gibt in (42) für 130) ,12 1; 131) ,75 1; 132) 9010,00 3; 133) ,06 2; 134) ,68 1.

Tabelle der Manganlinien.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.	Fuchs
1	6024			[67 4*B*]		
2	6029			833 4*B*		829 3
3	6030	(66) Mo 9		641 3*A*	(65) 9*B*	
4	6041			715 4*A*	76 2*B*	
5	6047			—	28 1*E*	
6	6057			110 3*A*	11 2*B*	120 2
7	6078	40 Mn 3		36 5*D*	41 3*B*	398 2
8	6081	(48) Va 10		(455 3*A*)	(46) 6*A*	

1) bis 17) nur auf einer Platte gemessen. — 2) die Angabe 6027,829 bei Fuchs dürfte auf einem Druckfehler beruhen. M. u. K. führen bei Kobalt 6029,89 2. — 3) M. u. K. Molybdän. — Nach Russell sind die Linien 8) 6081,42; 9) 6090,18; 14) 6119,51 und 16) 6135,36 die intensivsten Komponenten eines Vanadiummultipletts.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.	Fuchs
9	6090	(25) Va 10 *R*		06 5 *B* [137] 22 5 *B*	14 2 *B*	
10	6095			—	68 1 *C*	
11	6099			[10 *B*]		
12	6109			004 3 *D*	06 3 *B*	
13	6114			294 3 *A*	33 2 *C*	
14	6119	(54) Va 10 *R*		(531 3 *B*)	(56) 6 *A*	
15	6122	(24) Ca 10 *R*		—		248 2 *u*
16	6135	(35) Va 6		(349 3 *A*)	(37) 5 *A*	
17	6141			739 4 *A*		
18	6162	(19) Ca 10 *R*		—		199 1
19	6176			5,85 3 *D*	06 1 *E*	
20	6177			35 3 *D*	16 1 *E*	
21	6177				52 1 *E*	
22	6178			—	51 1 *E*	
23	6223			—	78 1 *E*	
24	6230			728 6 *A*		
25	6237			42 3 *C*	70 1 *E*	
26	6243	(101) Va 10		145 3 *D*	(06) 9 *A*	
27	6251	(800) Va 8		830 2 *B*	(87) 5 *A*	
28	6265	65 Mn 2		627 5 *A*	67 2 *C*	624 2
29	6268	(3) Cu 3		—	48 1 *E*	
30	6292	(85) Va 9		82 2 *C*	(85) 5 *A*	
31	6315			058 5 *A*	05 2 *C*	064 1
32	6344	12 Mn 3		110 5 *A*	11 3 *B*	133 1
33	6345			—		997 1
34	6349			766 6 *B*	75 3 *B*	795 1
35	6356			082 6 *B*	08 2 *B*	095 2
36	6370			814 3 *B*	81 2 *B*	
37	6378	97 Mn 3		943 5 *A*	94 3 *B*	966 3
38	6382	19 Mn 3		172 5 *B*	18 3 *B*	199 3

9) Kayser[1]) mißt bei Eisen 6090,229. — 10) identisch mit Burns' Eisenlinie 6095,53 1*E*? — 11) doppelt. — 13) M. u. K. sind unsicher, ob Co oder Mn; sie messen bei Co ,26 und bei Mn ,33. — 14), 26) usw.: bemerkenswerterweise führen die „Hauptlinien" unter Cu und Va gleichzeitig eine ganze Anzahl Linien, deren Zugehörigkeit zu Va durch Einordnung anscheinend sichergestellt ist. Soweit diese Angaben auf Aretz (1) zurückgehen, darf wohl darauf hingewiesen werden, daß ihm die Elimination der Va-Linien mangels Vergleichsmaterials unmöglich war. — 15) und 18) nach Russell sind 6122,22 und 6162,18 „penultimate lines" des Ca. — 17) Unsöld mißt in (51) bei Ba* 6141,733; man vergleiche auch 65). — 19) Linie vor der Kante; für die Kante selbst messe ich 6176,9. — 24), 26), 27), 30): Penultimate lines des Vanadiums, gehören alle demselben Multiplett an. Russell gibt die Wellenlängen: 24) 6230,73; 26) 6243,11; 27) 6251,83; 30) 6292,86. — 6230,73 ist vermutlich identisch mit der Eisenlinie (?) *BS* 6230,730. — 32) identisch mit Burns' 6344,159 2*C*?

[1]) H. Kayser, Astrophys. Journ. **32**, 217—225, 1910.

Nr.	λ	Kayser	King	St.	M. u. K.	Fuchs
39	6384	68 Mn 3	V 4	665 4 *C*		687 3
40	6388			995 4 *B*	97 1 *B*	9,013 1
41	6391			215 5 *B*	24 2 *B*	256 1
42	6396	(50) Co 4		—		400 1
43	6402			[45 2 *C*]		
44	6403			—		173 1
45	6404			[86 3 *B*]		
46	5405			—		478 1
47	6408			[041 3 *B*]		
48	6408	(48) Sr 10		—		489 1
49	6411			[661 4 *B*]		
50	6413	95 Mn 3	III *A* 2	950 6 *B*	93 3 *B*	963 3
51	6419			[984 3 *C*]		
52	6438			—		124 1
53	6439			—		143 1
54	6440	97 Mn 5	IV 8	977 7 *A*	95 5 *B*	982 3
55	6443	51 Mn 3		497 6 *B*	48 3 *B*	516 2
56	5446			[67 3 *C*]		
57	6456			[89 3 *C*]		
58	6458			[58 3 *B*]		
59	6459			[72 3 *B*]		
60	6475			32 3 *C*	35 2 *B*	
61	6483			06 3 *B*	02 1 *B*	
62	6490			624 5 *B*	61 2 *C*	
63	6491		IV 15	711 7 *A*	71 7 *A*	701 5
64	6495			[86 2 *C*]		
65	6496	(91) Ba^+ 10 *R*		[924 2 *A*]		
66	6518			746 6 *B*	79 2 *A*	736 3
67	6519	39 Mn 3		389 6 *A*	38 2 *A*	385 3
68	6520			57 3 *B*		
69	6526			53 5 *B*	52 2 *B*	
70	6533			497 6 *B*	50 2 *B*	484 3
71	6534			08 4 *C*	08 2 *A*	
72	6547			[715 2 *A*]		
73	6552			010 3 *C*	01 1 *B*	
74	6558			001 2 *B*	01 1 *B*	130 1
75	6564			—		042 1
76	6569			23 2 *C*	30 1 *C*	224 1
77	6570	83 Mn 3		79 4 *C*	82 3 *C*	830 1
78	6573			[60 2 *B*]		
79	6586	(33) Ni 6		(343 3 *C*)	(33) 6	357 1
80	6581			[02 1 *E*]		
81	6593			[86 2 *C*]		

39) bei Stüting geführt als Ni-Linie 6384,678 5, aber anscheinend doch Mangan. — 47) vermutlich die Eisenlinie *BS* 6408,034. — 48) nach Russell ist 6408,47 „antepenultimate line" des Sr. — 49) *BS* Eisen 6411,666. — 51) nur auf einer Platte; auch bei Burns als Linie unbekannten Ursprungs 6419,988 3 *u D*. — 56) bis 59) nur auf einer Platte gemessen; vermutlich Bandenlinien. — 60) vermutlich ebenfalls Bandenlinie. — 65) Unsöld mißt in (51) bei Ba^+ 6496,916; nach Russell sind 6141,76 und 6496,90 penultimate lines des Ba^+. — 72), 78), 80) und 81) nur auf einer Platte; 81) anscheinend identisch mit Burns' Eisenlinie 6593,881 3 *B*.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.	Fuchs
82	6594			[19 4 *D*]		
83	6598			24 2 *C*	31 2 *C*	
84	6603			—		342 1
85	6605	57 Mn 4	V 6 *n*	53 4 *D*	58 4 *B*	546 1
86	6610			[03 2 *C*]		
87	6619	(15) Mo 9		[12 2 *C*]		
88	6691			57 5 *A*	59 2 *B*	581 2
89	6707			—		836 4
90	6709			024 1 *C*	02 1 *B*	
91	6777			—	82 1	
92	6827			12 3 *D*		214 1
93	6833			92 4 *C*	90 2 *A*	938 1
94	6863			98 3	08 2 *C*	
95	6864			[51 3 *D*]		
96	6867			06 3 *E*	18 2 *C*	
97	6880			[64 4 *C*]		
98	6887			79 6 *C*	73 3 *B*	
99	6891			[52 1 *D*]		
100	6906			—	36 1	
101	6911			—		141 1
102	6924			64 3 *D*		
103	6931	27 Mn 3		13 5 *C*	27 3 *B*	
104	6933			58 4 *D*	62 2	
105	6938			47 3 *B*		842 2
106	6942	55 Mn 5		518 7 *B*	57 5 *A*	542 2
107	6968			00 3 *E*		
108	6989	93 Mn 4		812 5 *B*	85 4 *A*	955 1
109	7002			52 2 *D*		
110	7005			62 1 *C*		
111	7012			25 4 *B*	22 2 *B*	
112	7025			[81 3 *C*]		
113	7052			—	39 1 *E*	
114	7055			65 3 *C*		
115	7059	(96) Ba 8 *R*		(947 2 *C*)		
116	7069	86 Mn 4		84 5 *C*	86 4 *A*	855 1
117	7088			28 2 *C*		
118	7103			[01 3 *D*]		
119	7135			—	62 2	
120	7139			—	71 2	
121	7151	33 Mn 8		28 3 *C*	33 8 *A*	
122	7158			07 2 *E*	14 2 *C*	
123	7174			46 3 *D*	46 2 *E*	

82) nur auf einer Platte. — 86) und 87) nur auf einer Platte. — 89) natürlich die Li-Resonanzlinie; das vielfach — so z. B. bei Holtz (22) S. 111 — angeführte Argument: da die anderen Lithiumlinien fehlten, könne es sich nicht um eine Linie dieses Elementes handeln . . ., bedarf wohl keiner besonderen Widerlegung! — 91) M. u. K. notieren Mn?, Cr? — 100) M. u. K. bemerken Co, Mn? — 103) man vergleiche (46). — 104) M. u. K. Fe?, Mn? — 119) und 120) M. u. K. bemerken Mn, Va, Ti? bzw. Mn, Va?

Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.	Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.
124	7184	29 Mn 5	25 4*D*	29 5*A*	167	7735		—	95 1
125	7203		+	00 1*E*	168	7737		—	13 1*B*
126	7211		—	93 2*E*	169	7752	78 Mn 2	—	78 2*D*
127	7221		—	22 2	170	7755	07 Mn 3	—	07 3*D*
128	7247	83 Mn 5	86 6*E*	83 5*B*	171	7764	75 Mn 5	71 0*D*	75 5*A*
129	7255		—	24 1*E*	172	7790	91 Mn 2	—	91 2*D*
130	7275		—	73 2*E*	173	7805	99 Mn 2	—	99 2*B*
131	7283	80 Mn 6	812 6*B*	80 6*A*	174	7816	59 Mn 2	—	59 2*B*
132	7301		—	44 1*E*	175	7821		—	25 2*B*
133	7302	92 Mn 6	90 6*B*	92 6*A*	176	7834	32 Mn 2	—	32 2*B*
134	7305		—	13 1*E*	177	7854		—	34 1*E*
135	7326	55 Mn 7	53 6*E*	55 7*A*	178	7916		—	31 1*E*
136	7342		—	85 1*E*	179	7920		—	44 1*E*
137	7353		—	95 1*E*	180	7928		—	45 1*E*
138	7376		—	87 1*E*	181	7942	9 Mn 2	—	87 2*C*
139	7383		—	59 1*E*	182	7948		—	06 1*C*
140	7387		—	31 1*E*	183	8028		—	32 2
141	7391		—	68 1*E*	184	8032		—	45 1
142	7415		—	85 1*E*	185	8079		—	42 1*E*
143	7425		—	57 1*E*	186	8105		—	89 1*E*
144	7432		—	38 1*E*	187	8110		—	47 1*E*
145	7443		—	49 2	188	8160		—	84 1*E*
146	7447		—	90 1*E*	189	8179		—	05 1
147	7483		—	43 2	190	8212	4 Mn 4	37 5*D*	43 2*B*
148	7515	85 Mn 2	—	72 2*C*	191	8227		—	04 1*E*
149	7551	12 Mn 2	—		192	8251		[60 *D*]	
150	7551	72 Mn 2	—		193	8280		—	73 1*E*
151	7552		—	20 1*C*	194	8287		—	76 1*E*
152	7603	39 Mn 2	—	39 2*C*	195	8373		—	97 1*E*
153	7646	34 Mn 3	—	34 3*C*	196	8380		751 4*D*	76 1*C*
154	7651	91 Mn 3	—	91 3*D*	197	8395		91 3*D*	82 1*E*
155	7656		—	24 2*D*	198	8408		—	36 1*E*
156	7668		—	00 2*D*	199	8409		87 3*E*	86 1*C*
157	7670	46 Mn 2	—	46 2*D*	200	8417		—	37 1*E*
158	7677		—	80 1*D*	201	8421		—	31 1*E*
159	7680	20 Mn 5	—	20 5*A*	202	8425		—	54 1*E*
160	7706	(58) Ba 3 64 Mn 2	—	64 2*D*	203	8431		24 3*E*	14 1*D*
					204	8435		—	19 1*E*
161	7710	21 Mn 5	—	21 5*B*	205	8481		—	76 1
162	7712	42 Mn 5	—	42 5*B*	206	8514		094 4*B*	02 2
163	7721		—	55 1*B*	207	8521		57 2*D*	54 1*E*
164	7727		—	22 1*D*	208	8558		60 1*E*	52 1*E*
165	7733	23 Mn 4	—	23 4*A*	209	8600		[04 1*E*]	
166	7734	49 Mn 2	—	49 2*B*	210	8600		44 1*E*	39 1*E*

127) M. u. K.: Fe, Mn? — 145) M. u. K.: Co, Mn? — 146) Babcock mißt in der Sonne 7447,91 00. — 147) M. u. K. bemerken Fe, Mn, U? — 148) und 149) Babcock (2) Sonne: 7515,85 00, 7551, 12 000; die Intensitätsangaben bei M. u. K. geben eine falsche Vorstellung! — 159) Bacock: λ 7680,267 1; man vgl. (45) und beachte die Diskrepanz. — 167) M. u. K. Ni, Mn? — 183) und 184) M. u. K. Cr, Mn, Fe, Ni? bzw. Mn, Co? — Trotz mehr als zehnstündiger Belichtung habe ich nur diese wenigen Linien erhalten in Übereinstimmung mit dem Befunde von King (35). — 189) M. u. K.: Fe, Mn? — 205) und 206) M. u. K.: Mn, Va? bzw. Fe, Mn?

Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.	Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.
211	8602		—	07 1*E*	223	8710		17 2*C*	14 1*E*
212	8621		654 3*B*	55 2	224	8717		—	31 1*E*
213	8654	6 Mn 2	66 4*C*	60 2*B*	225	8731		—	76 1*E*
214	8659	35 Mn 2	32 2*D*	35 2*C*	226	8734		56 1*D*	64 1*B*
215	8664		—	66 1*E*	227	8737	29 Mn 2	28 3*C*	29 2*B*
216	8666		—	31 1*E*	228	8740	9 Mn 3	875 5*C*	91 1*E*
217	8670	85 Mn 2	91 4*C*	85 2*B*	229	8767		—	94 1*E*
218	8672	08 Mn 2	04 4*C*	08 2*B*	230	8796		76 0*E*	71 1*E*
219	8674	01 Mn 2	3,97 3*D*	01 2*B*	231	8798		—	76 1*E*
220	8699	12 Mn 2	115 4*C*	13 2*B*	232	8929		—	66 1*E*
221	8701	04 Mn 2	048 5*C*	04 2*B*	233	8933		—	03 1*E*
222	8703	7 Mn 3	76 5*B*	73 3*B*					

212) M. u. K: Fe. — 213) (41) . — 226) M. u. K. notieren: ,66 Mn, Ti? ,64 Mn, ,69 Ti; trotzdem Genauigkeitsklasse *B*.

Tabelle der Kobaltlinien.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Dhein	M. u. K.
1	6070	60 Co 7	V 2	66 6*E*	608 8*B*	615 1	61 7
2	6082	45 Co 10	III 15	42 8*D*	454 10*B*	450 8	49 10
3	6083			277 4*B*	267 4*B*		37 2
4	6086	66 Co 7	II 7	647 7*B*	658 10*C*	656 3	68 7
5	6093	14 Co 6	I 10	120 7*C*	136 8*B*	138 5	15 6
6	6098			—	270 3*A*		
7	6100	74 Co 5		769 4*D*	720 6*B*		76 5
8	6102	(73) Ca 8*R*		+	740 10*B*	739 2	
9	6103			—			33 1
10	6105	45 Co 4		438 3*A*	438 7*A*	45 1	49 4
11	6105			519 4*B*			
12	6107	93 Co 9	V 2	948 4*E*	952 7*B*	93 2	93 9
13	6110	(80) Ba 8*R*		+	752 5*C*		
14	6116	99 Co 6	I 8	975 8*B*	979 10*D*	982 5	7 00 6
15	6122	(24) Ca 10*R*		(235 8)	205 8*B*	223 4	
16	6122	68 Co 10	IV 8	655 5*B*	697 8*B*	660 5	68 10
17	6128			235 4*C*	258 C*C*	254 1	
18	6129			104 5*A*	072 7*A*	098 1	15 3
19	6130			—			41 1
20	6132			383 3*B*	393 6*C*	400 1	44 3
21	6141	(78) Ba+10*R*		(724) 4*A*	727 8*B*	720 2	
22	6143			743 3*C*	750 4*A*	764 1	78 4
23	6146			40 2*D*	383 4*B*		38 3
24	6151			—			22 2
25	6158			49 3*E*	467 4*B*		53 2
26	6160			—	9,993 3*B*		04 1

1) bis 83) sind nur auf einer Platte gemessen. — 4) und 5) man beachte den Widerspruch in den Intensitätsangaben zwischen Stüting und Dhein. — 8), 15) und 27) sind nach Russell die „penultimate lines" des Ca 6102,72, 6122,22 und 6162,18. — 13) eine der penultimate lines des Ba 6110,81. — 15) siehe 8)! — 21) astrophysikalischer Wert 6141,733. — 30) man vergleiche zu Stütings Wert die Ca-Linie 6169,03 in (44). — 31) in (44) als Ca 6169,58.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stütting	Dhein	M. u. K.
27	6162	(19) Ca 10 *R*		(170) 5 *C*	175 10 *A*	184 5	
28	6163			—	733 4 *B*		
29	6166			—	435 6 *A*		
30	6168			85 2 *E*	9,026 6 *A*	9,082 1	86 1
31	6169			—	550 7 *A*	595 1 *u*	
32	6172			—	372 1 *A*		
33	6175			028 3 *A*	025 5 *A*	040 1	08 2
34	6181	01 Co 5		028 5 *A*	014 7 *B*	030 2	00 5
35	6181			—			90 1
36	6188	98 Co 7	II *A* 10	993 7 *B*	969 10 *B*	980 8	99 7
37	6193	58 Co 6		551 4 *A*	541 6 *C*	650 1 *u*	58 6
38	6197			—	786 4 *B*		83 2
39	6203			—	301 3 *B*	—	50 5
40	6203			—	662 3 *B*	700 1 *W*	(54) 4
41	6205			504 2 *C*	437 4 *B*		50 3
42	6208			—	628 2 *C*		75 1
43	6211	13 Co 8	IV 3	188 4 *D*	127 8 *B*	14 4 *U*	15 8
44	6222			330 2 *D*	324 3 *C*		32 1
45	6223	37 Co 6		373 4 *D*	377 7 *A*	381 2	43 6
46	6231	02 Co 7	III 10	016 6 *C*	047 10 *B*	050	,98 7
47	6232	44 Co 5	IV 2	435 4 *A*	454 7 *B*	435 3	45 5
48	6237			133 2 *C*	170 4 *B*	173 1 *W*	13 2
49	6242			—			48 2
50	6246			411 3 *E*	414 5 *D*		42 2
51	6247	23 Co 5		276 5 *E*	218 5 *B*	230 3 *W*	26 5
52	6249	52 Co 6	II 8	503 7 *B*	545 10 *C*	540 4	50 6
53	6250			78 0 *C*			80 1
54	6253			92 2 *D*	949 4 *A*		99 3
55	6256			?	986 3 *A*		
56	6257	61 Co 10	III 6	592 7 *A*	655 10 *B*	625 4	56 10
57	6261	(10) Ti 9		087 1 *C*	089 2 *B*		(08) 4
58	6262			828 3 *B*	812 4 *C*	815 1	84 4
59	6265			945 1 *B*	889 3 *C*		97 1
60	6271	40 Co 10		472 4 *A*	417 7 *B*	42 2 *W*	40 10
61	6271			916 1 *C*	898 3 *C*	900 1	
62	6273	05 Co 7	III 4	028 6 *B*	040 10 *B*	048 6	06 7
63	6275	15 Co 4		143 3 *B*	155 8 *B*	150 2 *u*	16 4
64	6276	63 Co 6		626 4 *B*	643 8 *B*	646 5	62 5
65	6278			—	138 1 *C*		19
66	6282	65 Co 10	I 40	651 7 *A*	627 10 *C*	640 7	66 10
67	6283			—	542 1 *C*		
68	6291			[027 1 *C*]			
69	6291			861 4 *A*	858 6 *C*	858 1 *u*	89 3
70	6296			967 3 *A*	916 4 *B*		96 2
71	6311	29 Co 7		28 3 *E*	271 5 *B*		29 7
72	6313	06 Co 6		062 5 *A*	045 10!	053 3	07 6
73	6314	49 Co 7		503 3 *C*	487 7 *B*		50 7

27) vgl. (8). — 37) bei Dhein wohl ein Druckfehler. — 39) und 40) bei M. u. K. als *eine* Linie; man bemerke ihre Angabe bei Wolfram 6203,54 4. — 55) und 56): ich messe die Geister (?) 6257,05 und 6258,15, die als Mitte 6257,60 ergeben. Eigenartigerweise ist aber nicht nur 56), sondern auch 55) in (12) eingeordnet. — 57): nach (44) hat Titan die penultimate line 6261,10; M. u. K. messen Ti 6261,08. — 58) in (12) doppelt eingeordnet.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stütting	Dhein	M. u. K.
74	6314			—		98 3*W*	
75	6315			—	695 4*C*		76 1
76	6318	(5) Mg ?		—	551 4*B*		
77	6320	35 Co 10	IV 8	328 7*B*	322 8*C*	34 6*U*	35 10
78	6322			—	919 4*B*		94 2
79	6333			—	677 3*B*		68 1
80	6337			963 3*C*	953 5*B*	96 1*U*	98 3
81	6340	80 Co 4		806 5*C*	801 7*A*	804 3	82 4
82	6341	(70) Ba 7*R*		—	655 3*B*		
83	6347	79 Co 10	V 10	8 7*E*	782 10*C*	803 4	72 10
84	6351	40 Co 6	V 2	424 6*E*	380 7*C*	40 3*U*	37 6
85	6352			750 1*A*	751 4*B*		80 2
86	6354			—		473 2*B*	80 1
87	6366			—			20 1
88	6368			—			86 1
89	6374			55 1*E*			53 1
90	6381			—			86 1
91	6384			—			49 2
92	6386	68 Co 6		—	648 6*C*		68 6
93	6395	19 Co 7	V 8	182 4*A*	195 8*B*	193 5	19 7
94	6396	50 Co 4		483 3*D*	491 7*A*	498 2*di*	52 4
95	6403			+			63 1
96	6407			—	429 4*B*	44 1*W*	36 2
97	6408			40 9*E*	376 4*D*	37 1*U*	39 2
98	6414			—			
99	6417	80 Co 7	III 15	803 6*A*	810 10*C*	813 9	79 7
100	6419			987 4*B*			
101	6421	72 Co 5	V 2	718 5*A*	746 6*B*	740 1	71 5
102	6425			124 2*B*	109 6*C*	118 2	12 4
103	6429	89 Co 7	III 4	921 5*D*	880 8*C*	887 5	97 7
104	6430	34 Co 5	V 2	337 3*B*	347 8*C*	342 3*di*	28 1
105	6431			085 1*C*	075 5*C*		
106	6435			—			17 1
107	6439	10 Co 7		105 3*D*	092 10*B*	096 7	
108	6444	73 Co 6	V 2	724 3*E*	730 10*A*	725 2	75 6
109	6446			—	938 1*B*		7,00 2
110	6449	76 Co 4		—	760 8*B*	770 2	
111	6450	23 Co 10	I 80	235 6*A*	233 10*B*	231 10	24 10
112	6451	13 Co 6	V 3*n*	101 3*C*	127 7*B*	11 3	14 5
113	6455	02 Co 10	III 40	025 7*D*	4,998 8*C*	010 9	03 10
114	6455	(57) Ca 3		—	572 6*B*		
115	6458			[8 2*E*]			
116	6462	(57) Ca 6*R*		(556 3*A*)	546 8*C*	558 6	
117	6463	00 Co 4		052 3*A*	012 4*C*	010 1*U*	02 5

74) Dheins Vermutung, daß Stütings Wellenlängen 73) und 75) *einer* Linie angehörten, ist offenbar unzutreffend. — 86) Druckfehler? — 98) 6414,67 findet sich eingeordnet in (12) nach einer Messung von Exner und Haschek [1911]. — 100) Burns in (5) Fe 6419,988 3*uD*; Eisen oder Kobalt? — 103) gestört. — 107) gestört durch Koinzidenz mit der Ca-Linie 6439,09; man vergleiche unter Russells antepenultimate lines von Ca das Gebilde 6439,09, 6452,58, 6471,66, 6493,79, 6499,64, 6508,88: hier 107), 116), 120), 126), 130) und 133). — 114) auch eine der penultimate lines des Ca. — 116) s. oben 107). — 117) drei Messungen auf zwei Platten ergaben ,052, ,053 und ,050.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Dhein	M. u. K.
118	6463			[62 1*E*]			
119	6470			14 3*E*	098 6*A*	108 1	16 3
120	6471	(68) Ca 5		—	659 8*C*	654 2	
121	6474	63 Co 5		56 4*C*	516 8*C*	528 3	57 5
122	6477	89 Co 9	V 10	888 6*D*	897 8*C*	896 8	93 9
123	6482			800 2*A*	807 6*C*	806 2*U*	
124	6483			—	305 1*A*		
125	6490	32 Co 7	III 6	324 6*B*	318 8*B*	318 6	33 6
126	6493	75 Co 4 (762 Ca 8)		(763 2*A*)	756 8*B*	764 4	
127	6496			—			18 1
128	6496	(91) Ba^+ 10*R*		(915 4*C*)	893 8*B*	898 3	
129	6498	(77) Ba 8*R*		(746 1*C*)	722 6*A*	73 1*U*	
130	6499	(64) Ca 5		(628 1*D*)	630 8*C*		
131	6502			—			29 1
132	6504	22 Co 4		223 3*A*	224 7*B*	222 7	25 4
133	6508	76 Co 4		720 3*A*	770 5*A*		76 4
134	6516			988 3*C*	980 4*C*		7,06 3
135	6527	(32) Ba 8*R*		313 1*D*	253 6*B*	260 1	
136	6528			—	399 1		63 1
137	6535			—	053 2*C*		
138	6538			—			40 1
139	6540			574 1*C*			64 1
140	6551	45 Co 6	III 3	454 5*A*	450 10*B*	45 3	45 6
141	6554			385 2*B*	382 2*C*		57 3
142	6554			—	840 2*B*		
143	6558	(14) Sb 4		(140 0*E*)			
144	6563	40 Co 9	II 40	402 7*C*	409 10*C*	400 7	42 9
145	6572	(75) Ca 2		—	750 5*A*		
146	6579	28 Co 8		292 0*E*	266 5*B*		29 8
147	6588			—			02 1
148	6591			808 2*B*	821 5*A*	834 1*s*	80 3
149	6593			87 5*B*			
150	6595			38 2*E*	295 5*C*		
151	6595	90 Co 6	V 12	879 7*A*	880 10*B*	890 6	91 9
152	6597			79 0*C*			
153	6617	30 Co 10*d*	V 6*n*	118 3*A*	320 8*R*	31 3*R*	21 10*d*
154	6617		V 3*n*	526 4*D*			

120) s. oben 107). — 123) in (12) eingeordnet; dabei ist 123) ganz offenbar eine Ni-Linie; Stüting mißt selbst bei Ni 6482,792. — 126) Ca, nicht Co! Worauf die Angabe bei Kayser zurückgeht, konnte nicht festgestellt werden. — 128) penultimate line des Ba^+, astrophysikalischer Wert ,916. — 129), 135), 150) Russell gibt unter den penultimate lines des Ba die folgenden: 6498,78, 6527,32, 6595,35. — 130) man vergleiche 107). — 133) Burns gibt in (11) 6508,72 1*E*. — 135) vergleiche man 129). — 136) identisch mit Burns' 6528,53 1 *E*? — 145) die Ca-Resonanzlinie; man beachte in den folgenden Daten das eigenartige Verhalten der Intensität: Crew mißt im Vakuum 6572,783; Holtz (22) findet die Linie gar nicht; King klassifiziert sie als I*A*; mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität ab; um so merkwürdiger ist da die hohe Intensität bei Stüting. — 150) vgl. 129). — 153), 154) erscheint nach King nur im Bogen, nicht im Ofen (NB.: King gibt *zwei* Linien); Krebs mißt ,398 1, das soll vermutlich ,308 heißen; Mitte bei mir ,322; man beachte die Intensitäten!

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Dhein	M. u. K.
155	6620			—			01 1
156	6623	75 Co 6	III 2	762 4*D*	758 8*A*	76 2	70 7
157	6632	44 Co 6	II 15	444 6*B*			42 8
158	6634				447 10*C*		
159	6635	(14) Ni 6		10 4*C*	078 6*A*	090 2	12 4
160	6638			—			40 1
161	6645			—			33 2
162	6649			—	904 2*C*		97 3
163	6652			—	311 2*B*		32 3
164	6663			675 2*B*	644 2*C*		68 2
165	6665			—	224 1*C*		28 2
166	6672			975 3*E*	931 3*B*		96 2
167	6675			—	199 1*A*		
168	6678	81 Co 6	II 5	810 4*A*	803 10*B*	812 4	84 6
169	6680			—	316 1*D*		36 1
170	6682			—			30 1
171	6684			—	008 4*B*		05 3
172	6684			862 5*A*	828 5*A*	85 1	88 3
173	6692			—			89 2
174	6700			—			99 1
175	6703			—	901 2*A*		94 3
176	6707	8 Co 5 86 Li 10*R*		(857 9*E*)	800 10*B*	805 3	
177	6712			—			70 3
178	6717	(74) Ca 8		+	674 5*B*		61 3
179	6720			—			97 2
180	6722			—			82 2
181	6742			—			12 3
182	6751			—			15 1
183	6756			—			50 2
184	6758			07 2*E*	014 2*B*		08 2
185	6767			40 8*E*	393 2*B*		
186	6767			76 3*E*			60 4
187	6771	05 Co 10	I 50	030 8*C*	066 10*C*	05 5	05 10
188	6784	89 Co 4		84 3*E*	815 2*B*		89 4
189	6789			—			28 3
190	6791			—			14 1
191	6792			—			35 1
192	6799			—			39 2
193	6807			—			43 1
194	6808	9,01 Co 5		9 2*E*	975 2*B*		9,01 5
195	6814	96 Co 10	I 40	936 7*A*	973 8*A*	954 8	99 10
196	6819			54 2*E*			57 3
197	6826			+			99 2
198	6828			—			92 1
199	6838			—			20 3
200	6845			—			66 2
201	6846			93 2*E*			99 3

158) Druckfehler bei Stüting? — 168) ich schätze auf vier verschiedenen Platten i = 4, 2, 2, 7! — 176) natürlich die Li-Resonanzlinie. — 178) in (9) eingeordnet; trotzdem glaube ich, daß es sich um eine Ca-Linie handelt. Crew mißt im Vakuumbogen Ca 6717,688 5, was recht gut zu Stütings Wert paßt. — 189) M. u. K. notieren Co, Cr?

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Dhein	M. u. K.
202	6858	44 Co 5		—			44 5
203	6864			—			94 3
204	6870	5 Co 4		—			
205	6872	38 Co 7	I 40	376 6*B*	389 8*B*	38 2	42 7
206	6878			—			50 2
207	6901			—			51 2
208	6906			—			39 1
209	6908	11 Co 5		07 4*E*			11 5
210	6910			—			22 1
211	6910			—			84 2
212	6913			—			31 1
213	6922			—			23 2
214	6937	83 Co 7	III 4	81 2*D*	799 3*B*		85 7
215	6946			—			33 2
216	6948			42 1*B*			43 1
217	6950			—			99 1
218	6972			—			70 1
219	6977			—			02 1
220	6978	(50) Cr 10		—			50 2
221	6988			—			24 1
222	6997	30 Co 7	V 4	—			30 7

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Krebs	Dhein	M. u. K.
223	7004	8 Co 5	III 3	8 4*E*	715 1*B*	737 3		82 5
224	7015			—				13 2
225	7016	60 Co 10	I 35	592 6*B*	602 8*C*	595 8	596 1	65 10
226	7027	82 Co 8		76 4*E*	793 4*D*	778 4	800 2	86 8
227	7032	56 Co 4		57 2*D*				56 4
228	7042			—				61 2
229	7046			—				90 1
230	7052	85 Co 10		855 6*A*	848 8*C*	848 10	854 8	84 10
231	7054	05 Co 8		034 3*A*	**002 4 *D***	017 4	028 5	08 8
232	7055			—				94 3
233	7057			—				91 2
234	7058			—				65 1
235	7065			—				43 1
236	7070	45 Co 4		—				45 4
237	7077			—		925 1		
238	7079			—				21 2
239	7084	97 Co 10		98 4*B*		955 6	970 8	99 10
240	7094	64 Co 4		+				64 4
241	7097	(78) Zr 4		—				84 1
242	7101			—				77 1

208) M. u. K. bemerken Co, Mn? — 220) offenbar eine Chromlinie, in (12) eingeordnet als Kobalt. — 222) nach King vermutlich doppelt. — Im folgenden gebe ich auch einige Werte von Frl. Krebs (36). — 225) und 226) zeigen auffällig widerspruchsvolle Intensitätsangaben. — 239) bis 255) nur auf einer Platte. — 241) verdächtig nahe der kräftigen Zirkonlinie 7097,78 7 [Daten nach (44)].

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Krebs	Dhein	M. u. K.
243	7102	57 Co 4		55 2*E*			57 4
244	7113	6 Co 4		6 5*E*	527 3		74 9
245	7114			—			09 1
246	7117			—			91 2
247	7122	(29) Ni 10		20 4*E*			26 5
248	7124	45 Co 5	III 1	45 2*D*	459 1		45 5
249	7134	33 Co 8	V 5	30 4*E*	291 3	32 2*U*	37 8
250	7148	(13) Ca 10		+	139 1	146 3	
251	7154	71 Co 8	II 8	69 4*E*			71 8
252	7159	76 Co 8	V 6	14 6*D*	117 4	13 1*W*	23 8
253	7173			—			37 1
254	7185			—			63 1
255	7193	60 Co 8	V 4	58 4*D*	**555 2**	**58 1*W***	63 8
256	7202	(18) Ca 8		(17) 2*E*			07 1
257	7204			—			54 1
258	7217			—			36 2
259	7221			—			06 1
260	7227			—			16 1
261	7234	33 Co 8		—			

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
262	7250	09 Co 3	III *A* 1	12 3*E*	09 3
263	7263			—	57 2
264	7285	29 Co 7	IV 4	29 4*C*	29 7
265	7297			—	39 1
266	7305			—	35 1
267	7307			—	86 1
268	7315	72 Co 3		71 1*E*	72 3
269	7341			—	61 1
270	7346			—	32 1
271	7349			—	68 1
272	7351			—	55 1
273	7353			—	48 2
274	7354	61 Co 6	III 3	57 3*D*	61 6
275	7354			67 8*E*	
276	7365			—	77 1
277	7388	66 Co 7	III 5	68 5*C*	66 7
278	7388			[79 6*C*]	
279	7406			—	23 1
280	7409			[43 2*C*]	
281	7414			55 3*D*	64 1
282	7417	39 Co 8	II 10	386 10*B*	40 8
283	7429			09 4*B*	03 2

247) vermutlich identisch mit der Nickellinie bei 7122. — 250): nach (44) Ca-Linie 7148,12. — 252) anscheinend Druckfehler bei Kayser, es soll wohl 16 heißen. — 264) Burns (11) mißt 7285,286 1*D*. — 268) Die folgenden Wellenlängen (bis 8000) sind wegen Unvollkommenheit des Plattenmaterials minder zuverlässig als die anderen, obwohl meist vier Messungen vorliegen. — 282) Dhein (16) mißt ,38 1*br*.

Nr.	λ	Kayser	King	St.	M. u. K.
284	7437	15 Co 4	III *A* 1	139 2*C*	15 4
285	7443			53 3*B*	48 2
286	7457	43 Co 8	V 6	429 9*D*	43 8
287	7471			214 1*E*	21 1
288	7474			46 2*E*	35 1
289	7477			4 2*E*	28 1
290	7478			80 3*B*	78 1
291	7484			—	00 1
292	7489	41 Co 3		[45 3*C*]	41 3
293	7495	(10) Fe 8			09 1
294	7502			79 3*C*	74 2
295	7524			—	07 1
296	7526			34 3*C*	32 1
297	7533	52 Co 5	IV 1	507 4*C*	52 5
298	7554	04 Co 8	IV 4	01 8*C*	04 8
299	7559			676 3*B*	68 3
300	7561	08 Co 4		09 4*C*	08 4
301	7564	98 Co 5		970 5*B*	98 5
302	7578			—	34 1
303	7580			—	95 1
304	7586	72 Co 4		719 6*B*	72 4
305	7588			—	71 1
306	7590	60 Co 6	III 2	65 8*D*	60 6
307	7594			—	18 1
308	7600			—	11 1
309	7604			—	30 1
310	7606		V 2	308 1*C*	30 1
311	7610	29 Co 6	IV 2	310 10*C*	29 6
312	7617			09 5*C*	13 1
313	7618			63 2*B*	66 1
314	7634	56 Co 5		548 4*C*	56 5
315	7637	63 Co 4		—	63 4
316	7641			—	43 1
317	7648	19 Co 4		112 1*E*	19 4
318	7664	(94) K 10*R*		(923 5*C*)	89 1
319	7685			635 3*B*	65 1
320	7695			96 1*E*	97 2
321	7698	(9,01) K 10*R*		(99 4*C*)	95 1
322	7701			89 3*C*	88 2
323	7704			916 4*C*	90 2
324	7712	68 Co 9	III 6	707 10*B*	68 9
325	7725			97 5*B*	92 2
326	7728			—	59 1
327	7734	25 Co 6		25 8*C*	25 6
328	7735			48 3*B*	47 1
329	7743	27 Co 5		266 6*D*	27 5

284) gestört. — 289) koinzident mit Frerichs' Sauerstofflinie 7477,264 2; man sehe (18). — 292) ich messe auf verschiedenen Platten ,47 6*A* und ,42 2*C*. — 293) Eisen! Interferometermessung des Bur. of Stand.: Fe 7495,092. — 299) M. u. K. notieren diese Linie als ,63 Ni 3; ,68 Co 3; ,68 Fe 1. — 311) gestört. — 318) und 321) Burns (5) gibt 7664,93*D* und 7698,99*E*; es handelt sich um die beiden Resonanzlinien des K.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
330	7764			09 3*D*	07 1
331	7779			—	06 1
332	7786	66 Pd 7		6 1*D*	63 1
333	7794			18 2*D*	15 1
334	7809			29 3*B*	25 1
335	7810			382 2*A*	39 1
336	7817			—	15 1
337	7818			—	27 1
338	7822			—	12 1
339	7838	18 Co 8	V 3	160 8*D*	18 8
340	7838			[3 *E*]	
341	7840	05 Co 7		056 3*C*	05 7
342	7843			65 2*E*	61 1
343	7855			880 8*E*	88 7
344	7859			48 2*C*	41 1
345	7866			—	10 1
346	7869	92 Co 6	V 2	940 7*B*	92 6
347	7871	43 Co 6	V 2	45 7*B*	43 6
348	7873			46 3*E*	36 1
349	7877			45 4*C*	44 2
350	7885			17 1*E*	21 2
351	7907			—	14 1
352	7908	75 Co 10	III 6	737 10*B*	75 10
353	7912			908 2*C*	90 1
354	7919			52 3*E*	50 2
355	7926	59 Co 8	V 3	57 9*B*	59 8
356	7957	77 Co 3		762 5*D*	77 3
357	7960			54 3*E*	55 2
358	7962			—	40 1
359	7966			123 6*B*	12 2
360	7980			47 2*D*	48 1
361	7984			—	22 1
362	7987	38 Co 7	III 5	364 10*B*	38 7
363	7996			73 2*E*	83 1
364	7998			09 2*D*	12 1
365	8007	34 Co 10	V 5	31 8*C*	34 10
366	8013			2,96 3*C*	02 2
367	8016			596 1*E*	59 1
368	8017			87 2*D*	88 1
369	8022	15 Co 7		16 5*B*	15 7
370	8024	75 Co 4		762 5*D*	75 4
371	8029	29 Co 7		25 7*B*	29 7
372	8031			—	07 1
373	8032			—	41 1
374	8037			—	63 1
375	8041			36 2*D*	33 2
376	8043	33 Co 8	V 2	342 8*C*	33 8
377	8050			—	60 1
378	8053			—	50 1
379	8056	03 Co 8	V 2	07 8*B*	03 8
380	8062			—	98 2

330) gestört. — 335) blend. — 347) blend. — 352) und 353) gestört. — 363) gestört.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
381	8066	50 Co 7		537 4*C*	50 7
382	8080	23 Co 5		26 5*C*	23 5
383	8082			—	60 1
384	8085			—	47 2
385	8094	03 Co 10	III 8	3,99 8*C*	03 10
386	8112			—	13 1
387	8114			—	03 1
388	8116	43 Co 7		44 6*B*	43 7
389	8137	10 Co 5		103 4*B*	10 5
390	8140			—	42 2
391	8150			—	23 2
392	8152	03 Co 6		020 6*B*	03 6
393	8154			—	31 1
394	8160			—	68 2
395	8167			—	97 2
396	8189			—	29 1
397	8193	05 Co 8		06 8*B*	05 8

Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.	Nr.	λ	Kayser	Sl.	M. u. K.
398	8208	67 Co 8	667 7*A*	67 8	419	8379	(95 Co 3)	52 5*B*	54 3
399	8243		—	38 1	420	8409		—	03 1
400	8246		—	57 1	421	8446	(7) Fe	(40 3*C*)	
401	8259		—	10 1	422	8454		—	71 1
402	8269	39 Co 8	45 6*E*	39 8	423	8478		—	45 2
403	8272		—	34 1	424	8489	41 Co 2	47 2*D*	41 2
404	8275		—	55 1	425	8504	(, K 4)	—	54 1
405	8283	49 Co 5	42 3*B*	49 5	426	8513		—	48 1
406	8296	85 Co 5	872 4*B*	85 5	427	8542	(,1) Ca^+ 10	156 2*C*	
407	8298		[52]		428	8549		—	04 1
408	8299	02 Co 5	024 4*B*	02 5	429	8559		—	04 2
409	8301		—	44 1	430	8560		—	01 1
410	8312		—	92 2	431	8569		733 2*B*	72 2
411	8315		—	32 2	432	8574	49 Co 2	(61 1*E*)	49 3
412	8318		—	55 1	433	8575	32 Co 4	33 5*C*	32 4
413	8331		—	70 2	434	8586	71 Co 3	74 3*B*	71 3
414	8334		—	71 1	435	8589	70 Co 3	714 4*C*	70 3
415	8342	66 Co 4	73 3*C*	66 4	436	8596		—	09 1
416	8345		—	59 2	437	8648		—	81 1
417	8372	82 Co 10	854 8*A*	82 10	438	8655		—	76 1
418	8378	37 Co 7	422 7*B*	37 7	439	8658		—	18 1

419) Druckfehler? — 421) Sauerstoff! Querbach (43): Fe 8446,38. — 427) astrophysikalisch wichtige Linie des Ca^+, nach Russell ,15 10, nach Querbach (43) Ca ,10 10. Es darf hier wohl darauf hingewiesen werden, daß die drei Linien, welche Frl. Querbach unter Ca führt, sämtlich dem ionisierten Ca angehören! — Man vergleiche auch Unsöld (51). — 431) Querbach mißt λ 8569,76 1 als Eisenlinie. — 433) koinzident mit Frerichs' Sauerstofflinie 8575,32 1; man sehe (18).

Tabelle der Nickellinien.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Hamm	M. u. K.
1	6482	84 Ni 7	V 5	805 5*A*	792 7*A*	822 7	83 6
2	6502			—	265 1*B*	251 1	27 2
3	6532	89 Ni 5		890 3*B*	865 4*B*	889 3	90 5
4	6563			—			42 1
5	6576			—	307 1*B*	332 1	34 2
6	6580			22 1*C*	196 1*A*	180 2	16 4
7	6586		II 6	313 4*A*	317 6*B*	325 5	33 6
8	6592	48 Ni 5		—	448 2*A*	472 3	52 6
9	6598	54 Ni 6	IV 3	605 3*A*	545 3*B*	593 4	53 6
10	6621			—			24 1
11	6629			—			67 1
12	6635	14 Ni 6	V 3	132 3*A*		135 3	16 6
13	6643	66 Ni 10	I 20	639 8*A*	655 10*B*	657 10	67 8
14	6647	80		—			80 1
15	6661			—	311 1*A*		45 3
16	6690			—			82 2
17	6700			—			90 1
18	6742			60 1*D*			64 1
19	6758			[73 2*D*]			
20	6759			410 1*E*			41 1
21	6767	79 Ni 10	I 20	775 6*B*	766 9*B*	789 6	80 10
22	6772	36 Ni 9	V 5	330 6*B*	347 5*B*	349 4	40 9
23	6776			[77 2*D*]			
24	6782			+			43 2
25	6785			[30 3*D*]			
26	6785			[97 3*D*]			
27	6791			—			19 1
28	6798			—			44 1
29	6813			586 3*B*			60 3
30	6842	08 Ni 6	V 8	038 6*D*	100 1*B*	057 2	10 6
31	6850			36 2*D*			46 2
32	6861			206 3*B*			20 3
33	6870			132 3*D*			13 3
34	6872	(38)Co 7		357 1*E*			38 1
35	6876		IV 2	68 5*C*			77 3
36	6901			84 1*E*			89 1
37	6902			781 3*A*			83 2
38	6914	58 Ni 7	II 50	559 5*A*	563 3*B*	562 5	60 7
39	6928			180 1*D*			36 2
40	6928			519 1*D*			
41	6955	10 Ni 5	V 3	03 5*B*			10 5
42	6965	10 Ni 5					
43	6973			48 1*D*			51 2
44	7001	55 Ni 4	IV 1	540 3*C*			55 4
45	7004			48 0*E*			32 1
46	7008			—			56 1
47	7016			(59 0*D*)			51 1
48	7022			[36 0*E*]			
49	7023			704 2*B*			82 1
50	7024	76 Ni 8	V 3	878 4*B*			76 8

1) bis 17) nur auf einer Platte gemessen. — 4) Kobalt! — 9) Russell registriert in (47) noch eine Linie 6610,82 1. — 21) gestört durch Co-Linie (?). — 27) identisch mit der Co-Linie 6791,14?. — 34) Kobalt! — 47) Kobalt.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	Stüting	Hamm	M. u. K.
51	7028			+			79 2
52	7028			+			
53	7030	10 Ni 5	V 3	—			10 5
54	7032			—			16 1
55	7034	42 Ni 4	V 1	39 3*D*			42 4
56	7037			370 1*A*			21 2
57	7049			—			56 1
58	7063	05 Ni 4		2,96 4*C*			05 4
59	7063			537 3*B*			52 2
60	7067			46 2*D*			38 2
61	7068			35 1*D*			27 1
62	7082			—			22 1
63	7095			375 2*A*			47 4
64	7101			91 1*D*			98 1
65	7110	98 Ni 5	III*A* 3	90 7*C*			98 6
66	7112			[72 2*D*]			
67	7122	29 Ni 10	IV 100	216 10*D*	610 4*B*	276 6	31 10
68	7126			67 1*D*			73 2
69	7129			09 0*C*			15 1
70	7131			[68 1*E*]			
71	7141			57 0*E*			55 1
72	7146			66 0*E*			69 1
73	7150			—			81 2
74	7157			[39 3*D*]			
75	7167	04 Ni 4		0,98 4*C*			04 4
76	7170			—			10 2
77	7173			—			70 2
78	7182	06 Ni 9	V 8	1,98 8*B*			06 9
79	7197	07 Ni 4	III*A* 5	01 7*D*			07 7

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
80	7220			68 1*C*	74 3
81	7225			02 0*D*	13 1
82	7226			—	97 1
83	7256			—	72 1
84	7261	94 Ni 8	III*A* 3	93 6*C*	94 8
85	7266	14 Ni 4		—	14 4
86	7286			53 2*E*	59 2
87	7290			90 2*D*	88 1
88	7291	30 Ni 8	III*A* 1	—	30 8
89	7291			46 4*E*	
90	7297			—	75 3
91	7309			—	57 2
92	7327	69 Ni 4		73 3*A*	69 4
93	7333			—	57 2
94	7351			—	35 3
95	7381	93 Ni 5		2,024 3*A*	93 5
96	7385	23 Ni 7	IV 1	31 5*B*	23 7

67) Druckfehler bei Stüting? — 74) verdächtig nahe bei Frerichs' Sauerstofflinie 7157,360 5. — 88), 89) blend! Sonderbare Diskrepanz der Intensitätsangaben.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
97	7386	24 Ni 7	III*A* 1	298 4*B*	24 7
98	7393	67 Ni 10	III 10	695 8*B*	67 10
99	7401	12 Ni 4		—	12 4
100	7401			20 3*C*	
101	7409	35 Ni 9	IV 8	42 8*C*	35 9
102	7409				
103	7414	51 Ni 6	III*A* 2	59 7*E*	51 6
104	7419			—	28 2
105	7422	34 Ni 9	III 15	36 8*C*	34 9
106	7433			51 0*E*	40 3
107	7458			—	92 1
108	7481	49 Ni 5		56 2*C*	49 5
109	7488			—	72 2
110	7501				81 1
111	7521				09 2
112	7522	87 Ni 8	III 3	85 8*B*	87 8
113	7525	18 Ni 8	III 2	20 8*B*	18 8
114	7534				57 1
115	7545			65 0*E*	69 2
116	7547				65 1
117	7552				22 2
118	7555	67 Ni 9	III 5	684 8*B*	67 9
119	7559			72 1*D*	63 3
120	7567				35 1
121	7574	10 Ni 7	V 1	12 10*B*	10 7
122	7610	02 Ni 3		03 1*C*	02 3
123	7617	02 Ni 10	III 5	04 10*B*	02 10
124	7619	24 Ni 99	III 1	27 9*B*	24 9
125	7624			—	75 2
126	7627			—	39 1
127	7643			—	74 1
128	7654	28 Ni 3		—	
129	7657			30 0*D*	28 3
130	7709			—	05 1
131	7711			—	39 1
132	7714	27 Ni 8	IV 3	36 8*B*	27 8
133	7715	64 Ni 7		658 7*B*	64 7
134	7727	68 Ni 10	IV 3	67 10*C*	68 10
135	7735			—	99 1
136	7748	94 Ni 10	IV 3	955 10*B*	94 10
137	7788	95 Ni 9	III*A* 2	99 10*C*	95 6
138	7797	66 Ni 8	V 3	—	66 8
139	7826	84 Ni 4		—	84 4
140	7855	(05) Ni 3		12 2*D*	05 3
141	7861	10 Ni 4		10 4*B*	10 4
142	7863	70 Ni 5		80 5*B*	70 5
143	7869			—	81 1

102) auch bei Kobalt. — 103) bis 108) nur auf einer Platte. — 119) M. u. K. notieren ‚63 Ni 3, ‚68 Co 3, ‚68 Fe 1; ich vermute doch, daß es sich um zwei verschiedene Linien handelt. — 121) Kings Intensität weicht auffallend ab. — 117) M. u. K. notieren ‚20 Mn 1*C*, ‚25 Ni 2*C*, ‚22 Ni, Mn, U. — 140) gestört.

Nr.	λ	Kayser	King	Sl.	M. u. K.
144	7890	18 Ni 3		19 4*B*	18 3
145	7890				
146	7917	47 Ni 7		46 8*C*	47 7
147	7953			13 1*E*	13 1
148	7960			70 1*E*	77 1
149	7994	50 Ni 2		—	50 2
150	8012	94 Ni 2		95 1*C*	94 2
151	8028			—	32 2
152	8034			—	55 1
153	8093			[28 0*E*]	
154	8095			—	93 1
155	8214			[30 1*D*]	
156	8248			—	17 1
157	8417	22 Ni 2		211 5*B*	22 2
158	8501	81 Ni 2		84 3*B*	81 2
159	8606			424 2*C*	43 1
160	8637	05 Ni 2		03 2*B*	05 2
161	8702	46 Ni 2		51 3*D*	46 2
162	8770			70 1*C*	
163	8809	46 Ni 3		44 2*E*	46 3
164	8862	60 Ni 2		58 4*D*	60 4
165	8877			—	07 1
166	8965	95 Ni 2		97 1*D*	96 2
167	8968	16 Ni 2		158 0*E*	16 2

144), 145) blend; doppelt eingeordnet. — 151) M. u. K.: Cr, Mn, Fe, Ni.

Zum Schluß der Arbeit danke ich herzlich der *Studienstiftung des Deutschen Volkes*, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Literaturübersicht.

1) M. Aretz, ZS. f. wiss. Photogr. **9**, 256—269, 1911.
2) H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **65**, 140—162, 1927.
3) K. Bechert u. L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351—371, 1925.
4) K. Bechert, ebenda **77**, 537—559, 1925.
5) K. Burns, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 235—244, 1914.
6) H. Casaretto, ebenda **8**, 381—404, 1910.
7) M. A. Catalán, Phil. Trans. London (A) **223**, 127—173, 1923.
8) M. A. Catalán, An. Soc. Españ. Fis. y Quim. **21**, 84—121, 1923.
9) M. A. Catalán u. K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336—369, 1925.
10) M. A. Catalán u. K. Bechert, An. Soc. Españ. Fis. y Quim. **23**, 304—342, 1925.
11) M. A. Catalán, ebenda **25**, 518—548, 1927.
12) M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **47**, 89—113, 1928.
13) M. A. Catalán, An. Soc. Españ. Fis. y Quim. **26**, 67—74, 1928. (Zitiert nach Phys. Ber. **9**, 1557, 1928.)
14) M. A. Catalán, ebenda **27**, 832—845, 1929.
15) M. A. Catalán u. P. M. Sancho, ebenda **29**, 327—365, 1931.
16) F. Dhein, ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 289—334, 1920. (Auch Dissertation Bonn 1920.)

17) W. F. C. Ferguson, Bur. Stand. Journ. Res. **8**, 381—384, 1932.
18) R. Frerichs, Phys. Rev. (2) **34**, 1239—1246, 1929.
19) H. Fuchs, ZS. f. wiss. Photogr. **14**, 239—248, 263—280, 1915.
20) J. Hall, Dissertation Bonn 1921 (Maschinenschrift).
21) S. Hamm, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 105—130, 1914.
22) O. Holtz, ebenda **12**, 101—122, 1913.
23) International Astronomical Union. Leiden Meeting 5—12 July 1929. Draft Reports. Cambridge 1928.
24) H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin, Julius Springer, 1926.
25) C. C. Kiess u. W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. **14**, 637—651, 1919 (Sci. pap. Nr. 324).
26) C. C. Kiess u. W. F. Meggers, ebenda **16**, 51—73, 1920 (Sci. pap. Nr. 372).
27) C. C. u. H. K. Kiess, Science **56**, 666, 1922.
28) C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 287, 1925.
29) C. C. Kiess, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 775—779, 1930.
30) C. M. Kilby, Astrophys. Journ. **30**, 243—266, 1909.
31) A. S. King, ebenda **41**, 86—115, 1915.
32) A. S. King, ebenda **42**, 344—364, 1915.
33) A. S. King, Phys. Rev. (2) **14**, 270, 1919.
34) A. S. King, Astrophys. Journ. **51**, 179—187, 1920.
35) A. S. King, ebenda **53**, 133—143, 1921.
36) A. Krebs, ZS. f. wiss. Photogr. **16**, 292—322, 1917. (Auch Dissertation Bonn 1917.)
37) P. Lueg, ZS. f. Phys. **60**, 13—19, 1930.
38) I. C. McLennan u. A. B. McLay, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada (3) **20**, III, 89—120, 1926.
39) R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 479—492, 514—531, 1927.
40) R. Mecke, Geiger und Scheels Handb. d. Phys. XXI, Kap. 11, S. 493—573, 1929.
41) W. F. Meggers u. C. C. Kiess, Bull. Bur. Stand. **19**, 273—280, 1923 (Sci. pap. Nr. 479).
42) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **50**, 713—728, 1916.
43) J. Querbach, ZS. f. Phys. **60**, 109—124, 1930.
44) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **61**, 223—283, 1925.
45) H. N. Russell, ebenda **66**, 184—216, 1927.
46) H. N. Russell, ebenda **66**, 233—255, 1927.
47) H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **34**, 821—857, 1929.
48) R. S. Seward, ebenda (2) **37**, 344—361, 1931.
49) L. Stüting, ZS. f. wiss. Photogr. **7**, 73—88, 1909.
50) N. K. Sur, Phil. Mag. (7) **4**, 36—49, 1927.
51) A. Unsöld, Astrophys. Journ. **69**, 322—329, 1929.
52) Wali-Mohammad, ebenda **39**, 185—203, 1914.
53) F. M. Walters jr., Journ. Washington Acad. **14**, 407—412, 1924.
54) F. M. Walters jr., ebenda **15**, 88—101, 1925.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Durchschlagfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Von **Gerhard Just** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1933.)

Die Untersuchung der Durchschlagfestigkeit äußerst dünner Schichten von Ta_2O_5 von 15 bis 250 mμ Dicke ergab bei Versuchsbedingungen, die für einwandfrei gehalten wurden, eine Kurve, die der seinerzeit von Joffé an äußerst dünnen Glasschichten beobachteten qualitativ ähnlich ist. Es gelang jedoch, bei diesen Versuchen eine Fehlerquelle aufzudecken und festzustellen, daß die Durchschlagspannung in Wirklichkeit der Schichtdicke durchaus proportional ist, so daß sich für Ta_2O_5 bei Schichtdicken bis zu 250 mμ eine konstante Durchschlagfestigkeit von $2{,}0 \cdot 10^6$ Volt/cm ergibt, wenn das Tantalmetall, auf dem die Schicht gewachsen ist, Anode und Quecksilber im Vakuum Kathode ist.

Das experimentelle Material, das für das Studium der Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Schichtdicke vorliegt, ist sehr ergiebig. Auch sind die empirischen Formeln, durch die diese Abhängigkeiten ausgedrückt werden, bei verschiedenen Forschern durchaus verschieden. Sie lassen sich jedoch (für das Gebiet des rein elektrischen Durchschlags, um den es sich in dieser Arbeit ausschließlich handelt) in zwei Gruppen einteilen:

1. Die Durchschlagspannung wächst proportional der Schichtdicke. Die Durchbruchfeldstärke ist von der Schichtdicke unabhängig.

2. Die Durchschlagspannung wächst weniger schnell als die Schichtdicke. Die Durchbruchfeldstärke verringert sich bei steigender Schichtdicke[1]).

Man spricht — nach Schwaiger — im ersten Falle von einem Proportionalitätsgesetz, im zweiten von einem Potenzgesetz. Eingehende Untersuchungen, um die Diskrepanz zwischen diesen beiden Gesetzen zu klären, führten zu dem Ergebnis, daß die Annahme eines Potenzgesetzes sich nur bei bestimmten Versuchsbedingungen rechtfertigen läßt, im allgemeinen aber und speziell bei homogenen Dielektriken nicht zutrifft. Wenn dafür gesorgt ist, daß alle Störungsquellen (Randeffekt der Elektroden,

[1]) N. Semenoff u. A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Berlin, Julius Springer, 1928.

Wärmeeinwirkung usw.) ausgeschlossen sind, ergibt sich stets Proportionalität zwischen Schichtdicke und Durchschlagspannung, d. h. Konstanz der Durchbruchfeldstärke. Auf Grund der Gültigkeit dieses Proportionalitätsgesetzes betrachtet man daher die dielektrische Festigkeit als Materialkonstante.

Aufsehen erregte es, als Joffé das Ergebnis systematischer Untersuchungen mitteilte[1]), wonach bei Schichtdicken $< 5\,\mu$ die dielektrische Festigkeit sich derart stark ändert, daß er bei $0{,}2\,\mu$ Festigkeiten von $1{,}3 \cdot 10^8$ Volt/cm erreichte, welche den von Rogowski theoretisch berechneten Gitterkräften entsprechen. Joffé und seine Mitarbeiter haben Messungen der Durchschlagspannung hauptsächlich an feinen Glas- und Glimmerhäutchen vorgenommen, deren Herstellung ihnen bis zu einer

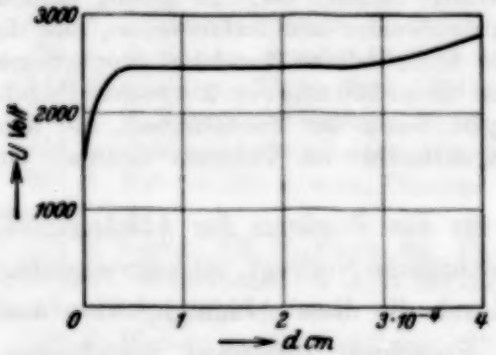


Fig. 1. Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Schichtdicke bei kleinen Dicken. Glas: Gleichspannung nach Joffé.

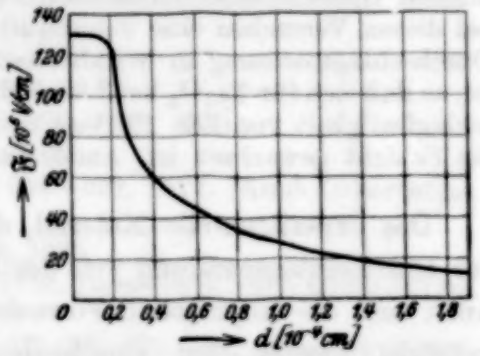


Fig. 2. Abhängigkeit der Durchbruchfeldstärke von der Schichtdicke bei kleinen Dicken. Glas: Gleichspannung nach Joffé.

Dicke von 14 mμ bzw. 50 mμ gelang. Die für dieses „Joffégebiet" charakteristischen Kurven seien hier wiedergegeben. Fig. 1 zeigt die Durchschlagspannung, Fig. 2 die Durchbruchfeldstärke in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse dient Joffé die Ionisationstheorie. Auf den von ihm entwickelten Mechanismus des Durchschlags soll hier nicht näher eingegangen werden. In dem erwähnten Buch von Semenoff und Walther sowie bei Gemant: Elektrophysik der Isolierstoffe, findet man ihn ausführlich behandelt.

Wesentlich ist das Gebiet des starken Feldstärkenanstiegs, ferner die Tatsache, daß von 200 mμ herab bis zu 14 mμ eine weitere Zunahme der Durchschlagsfeldstärke nicht beobachtet wurde und schließlich auch die

[1]) A. Joffé, Phys. ZS. **28**, 911, 1927. Als Ergänzung hierzu: Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 155, 1932.

Angabe, daß die beobachteten Erscheinungen von den Elektroden völlig unabhängig seien. Joffé kommt zum Schluß seiner Betrachtungen zu der Annahme, „daß dieses neue, von der Dicke unabhängige Gebiet des Durchschlags die wahre dielektrische Festigkeit des Dielektrikums darstellt" und wirft die Frage auf: „Wie weit kann man die Feldstärke erhöhen, wenn man zu immer dünneren Schichten übergeht?"[1])

Nun hat Güntherschulze in seinen Arbeiten über die elektrolytische Ventilwirkung in den Oxydschichten der Ventilmetalle Dielektrika untersucht, welche sich bis zur Dicke einiger Moleküllagen herstellen lassen. Gegenüber den von Joffé benutzten Glasschichten, deren Herstellung und Dickenbestimmung fraglos mit Schwierigkeiten verbunden ist, lassen — nach den bisher von Güntherschulze gemachten Feststellungen — die bei anodischer Polarisation auf den sogenannten Ventilmetallen sich bildenden Oxdyschichten beträchtliche Vorzüge erkennen:

1. Es ist denkbar einfach, solche Sperrschichten herzustellen.

2. Ihre Dicke kann durch Kapazitäts- oder optische Messungen jederzeit genau bestimmt werden[2]). Sie ist vom Elektrolyten unabhängig und nur durch die Formierungsspannung gegeben. Dieser ist die Dicke bis zu einer bestimmten Grenze, der „Funkenspannung", streng proportional.

3. In physikalischer und chemischer Beziehung stellen die Schichten ein homogenes, in seiner Zusammensetzung wohl definiertes Material dar, und zwar bestehen sie aus den beständigsten Oxyden der Ventilmetalle.

4. Da sich ihre Bildung bei extrem hohen Feldstärken und damit bei sehr hohen elektrostatischen Drucken vollzieht, so ist ein Entstehen von Lockerstellen nicht anzunehmen. Vorbedingung ist natürlich größte Reinheit des Ventilmetalls.

5. Dadurch, daß während der Formierung im Elektrolyten die Schicht direkt auf dem Metall „gewachsen" ist, erhält man eine Belegung, wie sie idealer nicht gedacht werden kann.

Die Durchschlagfestigkeit dieser Oxydschichten ist bisher unbekannt.

Da von allen Ventilmetallen Tantal am klarsten die Ventilwirkung zeigt (eine Tatsache, die nicht zuletzt dadurch bedingt ist, daß dieses Metall

---

[1]) Es ist eigentlich merkwürdig, daß Joffés Versuche noch von keiner Seite bestätigt worden sind. Seine Theorie ist übrigens in letzter Zeit von L. Landau und L. Rosenkewitsch in Charkow angegriffen worden (ZS. f. Phys. **78**, 847, 1932).

[2]) A. Güntherschulze und H. Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931.

weder in Alkalien noch in Säuren — mit alleiniger Ausnahme der Flußsäure — löslich ist), ist es naheliegend und Zweck der vorliegenden Arbeit, derartige Schichten von Ta_2O_5 zu Messungen der Durchschlagspannung zu benutzen und festzustellen, ob sich die Ergebnisse mit den Resultaten von Joffé vergleichen lassen.

Zur Untersuchung standen zwei Tantalstäbe der Firma Siemens & Halske von je 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge zur Verfügung. Dieselben wurden vor jeder Formierung auf das sorgfältigste hochglanzpoliert: einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit war ja nicht nur für die Formierung, sondern besonders auch für die Durchschlagmessung von größter Wichtigkeit. Die Stäbe wurden von unten in die Formierungszelle eingeführt (Fig. 3). Die Abdichtung besorgte ein stramm ansitzender Gummiring, durch den zugleich eine gewünschte Oberfläche abgegrenzt werden konnte. Die Formierungstemperatur wurde durch Kühlen der Zelle in Eis auf 0° konstant gehalten, die zweite Elektrode war stets ein Platinblech.

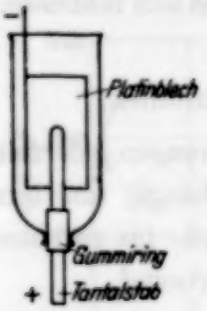


Fig. 3.

Vorversuche hatten den Zweck, die geeignetste Konzentration des Elektrolyten ausfindig zu machen. Handelte es sich doch darum, bei guter Leitfähigkeit des Elektrolyten, also nicht allzu großer Verdünnung, eine möglichst hohe Formierungsspannung zu erreichen, aber unterhalb der bereits erwähnten „Funkenspannung" zu bleiben. Es ist dies jene Grenze, bei der eigentümlicherweise je nach Art und Konzentration des Elektrolyten Funkenspiel auftritt, welches die Schicht verändert, d. h. sie porös macht und verursacht, daß die Schicht nicht mehr porportional der Formierungsspannung anwächst. Porosität sollte natürlich unbedingt vermieden werden. Es gelang, bis 250 Volt zu formieren, ohne daß sich Funken bemerkbar gemacht hätten. Ihr erstes Einsetzen, bei Tageslicht kaum feststellbar, zeigt sich sofort durch Vibrieren der Meßinstrumente an und ruft Flecken auf der Schicht hervor. Obgleich nichts von alledem zu bemerken war, wurden vorsichtshalber noch einige Kapazitätsmessungen vorgenommen. Auf diese Weise kann gleichfalls genau festgestellt werden, ob die Schichten, bei den höheren Spannungen z. B., noch einwandfrei sind. Ist dies tatsächlich der Fall, so muß die Kurve $d = f(u)$ eine Gerade sein, wobei d die Schichtdicke und u die Formierungsspannung ist. Die Kapazitäten wurden zunächst in demselben Elektrolyten gemessen, in welchem formiert war, und zwar in einer schon von Güntherschulze und Betz benutzten und beschriebenen Brückenanordnung mit der Kreisfrequenz $\omega = 5000$,

überlagerter Gleichspannung von 20 Volt und einem regelbaren Glimmerkondensator als Vergleichskapazität[1]). Da der Ohmsche Widerstand des Elektrolyten bei der angewandten Verdünnung jedoch bereits merklich war, erwies es sich als praktischer, einen konzentrierteren Elektrolyten, z. B. 10%ige Schefelsäure, zur Messung zu benutzen. Nachdem — wie Fig. 4 zeigt — die Meßwerte noch absolute Proportionalität zwischen Schichtdicke und Formierungsspannung ergeben hatten, konnten diese Vorversuche als abgeschlossen und die Eignung des Elektrolyten als sichergestellt betrachtet werden.

Die Formierung verlief dann so, daß mittels einer einfachen Potentiometerschaltung (Fig. 5) die Spannung bis zu einer gewünschten Stärke erhöht wurde. Ein genügend großer Spannungsteiler ermöglichte es, jede

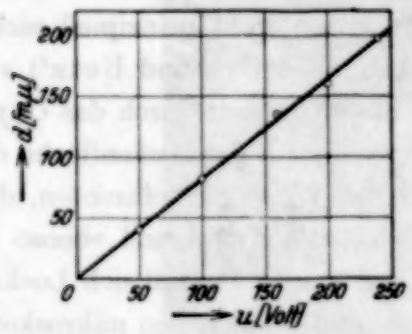


Fig. 4. Abhängigkeit der Schichtdicke von der Formierungsspannung bei Ta_2O_5. Formierungsdauer $1^1/_2$ Std.

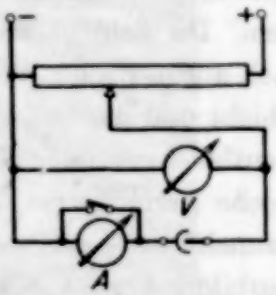


Fig. 5. Potentiometerschaltung.

beliebige Spannung mit größter Genauigkeit einzustellen. Die Formierungsdauer betrug stets $1^1/_2$ Stunden. Der Reststrom ist dann so weit gesunken, daß die Stromdichte nur noch $\sim 0{,}01$ mA/cm² beträgt, und der von Güntherschulze und Betz für die Dicke der Ta_2O_5-Schicht angegebene Proportionalitätsfaktor von $0{,}82 \cdot u$ mμ[2]), wo u die Formierungsspannung bedeutet, ist erreicht. Die Schichten zeigen Interferenzfarben von großer Reinheit und Lichtstärke.

Tabelle 1 gibt den Zusammenhang zwischen Formierungsspannung und Interferenzfarbe wieder. Oberhalb 160 Volt beginnen die Schichten unklar zu werden, um schließlich in gleichmäßiges Grau überzugehen.

Nachdem die Spannung abgeschaltet war, wurde der Stab aus dem Elektrolyten entfernt, mit destilliertem Wasser abgespritzt und im Trocken-

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **71**, 106, 1931.
[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Tabelle 1.

Interferenzfarben der Ta_2O_5-Schicht nach $1^1/_2$stündiger Formierung.

Formierungsspannung	Interferenzfarbe	Formierungsspannung	Interferenzfarbe
20 Volt	braunviolett	100 Volt	dunkelviolett
30	dunkelblau	110	blau
40	stahlblau	120	blaugrün
50	hellblau	130	dunkelgrün
60	weißlich	140	hellgrün
70	gelb	150	gelb
80	orange	160	rotviolett
90	rotviolett		

schrank auf $\sim 150^0$ erhitzt. Nach dem Abkühlen des Stabes konnten die Durchschlagmessungen vorgenommen werden.

Gegen diese Behandlung des Stabes läßt sich wohl prinzipiell nichts einwenden. Die Schicht wächst nach Güntherschulze und Betz[1]) von innen nach außen in der Weise, daß das Tantalgitter sich durch das Oxydgitter schiebt und die ankommenden Ionen immer an der Außenfläche der Schicht entladen werden. Es ist also in keiner Weise zu befürchten, daß irgendwelche Fremdkörper in der Schicht okkludiert sind und ebenso ist nicht anzunehmen — wie schon hervorgehoben wurde —, daß sich Lockerstellen ausbilden können. Die Schicht hat also (abgesehen von mikroskopischen Unebenheiten[2]) eine glatte, nicht poröse Oberfläche, und es ist damit zu rechnen, daß ein kurzes Abspritzen mit destilliertem Wasser genügt, um die Oberfläche zu reinigen. Auf eine scheinbar harmlose und nebensächliche Angelegenheit, nämlich das Abspritzen, ist hier näher eingegangen worden, was zunächst unverständlich erscheinen mag. Es sei vorweggenommen, daß gerade diese Nebensächlichkeit die Ursache eines merkwürdigen Trugschlusses späterhin werden sollte.

Die Durchschlagfestigkeit der Schichten wurde nun zunächst in der Weise gemessen, daß der bis zu einer bestimmten Spannung formierte Stab in sorgfältig gereinigtes und destilliertes Quecksilber getaucht und die Spannung in der oben erwähnten Potentiometerschaltung (Fig. 5) langsam und gleichmäßig erhöht wurde. Im Augenblick des Durchschlags bricht die Spannung zusammen und das Amperemeter zeigt dann Strom an. Diese Schaltung hat den Vorteil, daß der restliche, nicht eingeschaltete Teil des Spannungsteilers als Vorwiderstand wirkt, so daß der beim Durch-

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931.
[2]) Vgl. Fig. 6.

schlag fließende Strom sich immer in mäßigen Grenzen hält. Diese eben beschriebene Methode der Durchschlagmessung ist natürlich deshalb ungünstig, weil an einem Stab unter Umständen (wenn er nämlich an der Spitze durchschlägt) nur eine Messung vorgenommen werden kann. Um mehrere Messungen an einem Stab ausführen zu können, wurde der Stab mit einem dünnen Gummiüberzug geschützt. Durch jeweiliges Abstreifen desselben und Höherheben des Stabes konnte man an einem Stab durchschnittlich acht Messungen machen.

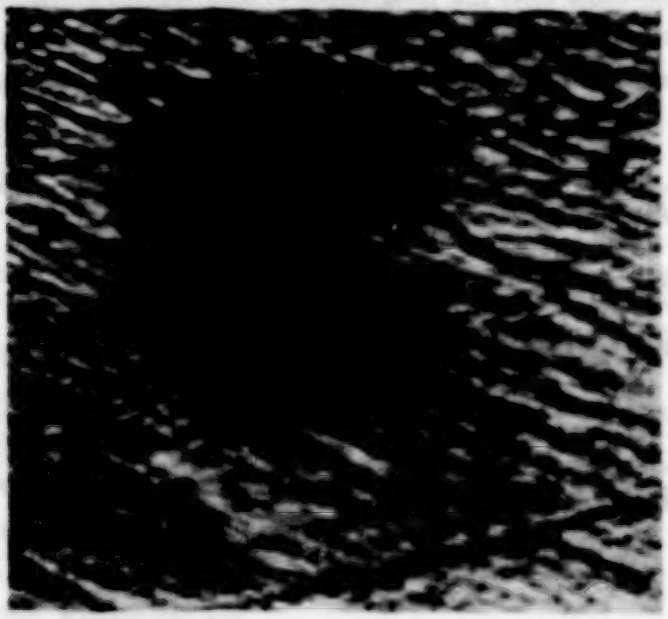


Fig. 6. Photographie der Durchschlagstelle einer Ta_2O_5-Schicht. (1000fache Vergrößerung)

Es ist an dieser Stelle die Überlegung berechtigt, ob dieses Verfahren einwandfrei war, denn durch das Überstreifen des Gummis konnte vielleicht eine Fett- oder Schmutzschicht entstehen (selbst gründliche Reinigung des Gummis vorausgesetzt), welche zu Falschmessungen führte. Die Versuche haben aber klar ergeben, daß diese Werte durchaus im Rahmen der früher, d. h. ohne Gummiüberzug, gemessenen lagen.

Aus über 300 Einzelmessungen bei 41 verschiedenen Formierungsspannungen bzw. Schichtdicken wurde die Kurve in Fig. 7 gezeichnet.

Man erkennt auf den ersten Blick, daß es sich um eine Kurve handelt, welche der Durchschlagskurve Joffés sehr ähnlich ist. Dabei ist es zunächst gleichgültig, daß die Absolutwerte nicht die Größe erreichen, welche Joffé bei Glas- und Glimmerhäutchen beobachtet hat. Die Durchschlag-

festigkeit der Ta_2O_5-Schichten kann ja ohne weiteres eine andere sein, und, solange die Struktur des Ta_2O_5-Gitters nicht bekannt[1]) und seine Zerreißfestigkeit noch nicht theoretisch ermittelt ist, hat diese Frage wenig Interesse. Das Wesentliche ist, daß die Kurvenform auf ähnliche Erscheinungen schließen läßt, wie sie Joffé seiner Theorie zugrunde gelegt hat.

Trotzdem war es angebracht, weitere Untersuchungen anzustellen, um die Realität der erhaltenen Kurve zu erhärten.

Die bisherigen Versuche waren in einem offenen Gefäß ausgeführt worden. Es bestand also die Möglichkeit, daß irgendwelche Fehler infolge trennender Luftschicht zwischen Quecksilber und Oxydschicht, anhaftender Wasserhaut und dergleichen unberücksichtigt geblieben waren. Es wurden

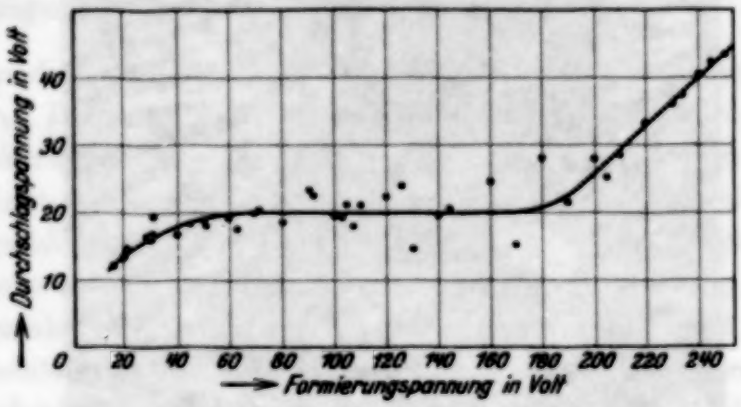


Fig. 7.

daher Versuche im Vakuum angestellt. Die hierzu angefertigte Spezialapparatur ist weiter unten beschrieben. Von den Meßresultaten ist zu sagen, daß sie kein klares Bild ergaben. Einmal kam man in die Nähe der früher ermittelten Werte, dann wieder — und das war der Fall besonders bei den kleineren Schichtdicken — zeigte es sich, daß die früher gemessenen Spannungswerte wesentlich höher lagen. Aus diesen und den zuletzt erhaltenen Werten ein Mittel zu nehmen, erschien wenig vorteilhaft, wenn nicht gar falsch. Die Differenz war zu groß. Aus den Vakuumwerten allein eine Kurve zeichnen zu wollen, erwies sich als unmöglich, da die Punkte derart regellos streuten, daß man jede beliebige Kurvenform herauslesen konnte. Die erwartete Bestätigung der Kurve, wie sie Fig. 7 zeigt, hatte sich also nicht ohne weiteres ergeben, und es war schwer festzustellen, wie man vorgehen sollte, um Klarheit zu schaffen. Nach langem ergebnis-

[1]) Auch die Mitteilung von W. G. Burgers, A. Claassen und J. Zernike (ZS. f. Phys. **74**, 593, 1932) über röntgenographische Untersuchungen einiger Sperrschichten enthält leider keine Angaben über die Struktur des Ta_2O_5-Gitters.

losen Suchen wurde eine Beobachtung gemacht, welche das ganze Problem vor völlig neue Tatsachen stellte.

Es war im Anfang erwähnt worden, daß die Stäbe nach beendeter Formierung einfach mit Wasser abgespritzt und dann getrocknet worden waren. Längeres Wässern der Stäbe läßt zunächst keine Änderung in bezug auf ihre Durchschlagfestigkeit erwarten. Einige, zunächst wieder im offenen Quecksilbergefäß ausgeführte Versuche erzwangen eine gegenteilige Auffassung. Die Durchschlagwerte lagen nach längerem Wässern alle beträchtlich anders und deuteten zugleich auf eine ganz andere Charakteristik der Kurve in Fig. 7 hin. Demzufolge mußten alle bisher gemessenen Werte einer erneuten Prüfung unterzogen werden.

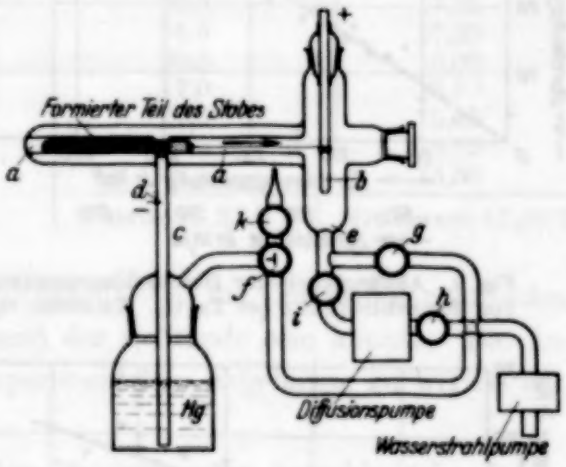


Fig. 8.

Die Stäbe wurden in derselben Weise wie vorher formiert, jedoch nach Beendigung der Formierung 1 bis 2 Stunden unter fließendem Wasser gewässert, mit destilliertem Wasser gründlich nachgespült und dann getrocknet. Die Durchschlagversuche wurden wiederum im Vakuum bei einem Druck von 10^{-5} mm Hg ausgeführt mit Hilfe der in Fig. 8 dargestellten Apparatur. In einem Glasrohr *a* von ~ 5 mm Durchmesser ruht der Tantalstab. Durch eine dünne Kupferlitze ist er mit einem Metallstab *b* verbunden, der durch einen Normalschliff hindurchgeführt und somit drehbar ist. Der Tantalstab kann also in Richtung des Pfeils bewegt werden. Das Glasrohr *c*, in das bei *d* ein Platindraht eingeschmolzen ist, taucht in ein Gefäß mit Quecksilber ein. Der Ansatz *e* führt zur Pumpanlage. Sie bestand aus einer Wasserstrahlpumpe und einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe. Das Quecksilbergefäß ist über einen Dreiwegehahn *f* mit dem Vorvakuum der Wasserstrahlpumpe verbunden. Vom gleichen Vorvakuum geht eine Leitung, parallel zur Diffusionspumpe, über einen Absperrhahn *g* zum Meßgefäß. Die Diffusionspumpe ist durch zwei Hähne *h* und *i* abgesperrt.

Man pumpt zunächst mit der Wasserstrahlpumpe, läßt *h* und *i* zu, *g* und *f* offen. Das Quecksilber in *c* steigt nicht. Dann wird *g* abgesperrt,

h und *i* geöffnet und man läßt die Diffusionspumpe ziehen. Das Quecksilber in *c* steigt um die Druckdifferenz Vorvakuum/Hochvakuum.

Dann dreht man *f* um 90° und öffnet den Hahn *k*, der in eine Kapillare ausgezogen ist, so daß Luft eindringen kann. Das Quecksilber steigt langsam in *c* und bildet am oberen Rand eine Kuppe, welche den Kontakt mit dem Stab herstellt. Dann wird *k* geschlossen und die Durchschlagsmessungen können beginnen. Während der ganzen Versuchsdauer ist die Pumpanlage in Betrieb. Ein großer Vorteil der Apparatur ist es, daß man an jedem Stab durchschnittlich 40 Messungen bequem ausführen kann.

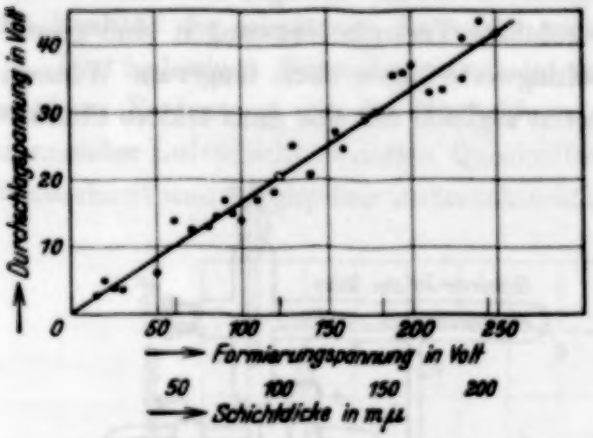


Fig. 9. Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Schichtdicke bei Ta_2O_5. Kathode: Hg.

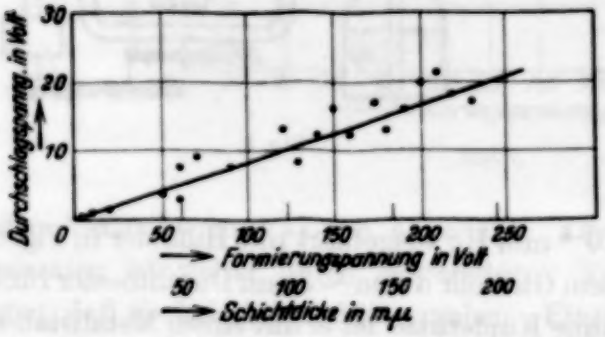


Fig. 10. Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Schichtdicke bei Ta_2O_5. Kathode: Ta.

Aus dieser Anzahl von Einzelmessungen sind die Kurvenpunkte von Fig. 9 und 10 gemittelt. Beide Kurven zeigen wiederum den Verlauf der Abhängigkeit zwischen Durchschlagspannung und Schichtdicke. In Fig. 9 ist Tantal Anode, wie bei allen bisherigen Versuchen, in Fig. 10 dagegen ist es zur Kathode gemacht.

Eine derartige Häufung von Meßwerten ist naturgemäß sehr vorteilhaft im Hinblick auf die Streuung der Werte, die bei der Kurve in Fig. 9 immerhin durchschnittlich $\pm$ 30% betrug, während sie merkwürdigerweise bei der Kurve in Fig. 10 geringer war und maximal auf $\pm$ 20% kam. Tabelle 2 enthält zwei Beispiele für die Streuung der Einzelwerte.

Die Ursachen einer derartigen Streuung ließen sich nicht erkennen. Erdenklichste Sauberkeit der Elektroden war vorhanden. Gerade die Ausführung der Durchschlagversuche im Vakuum mußte diese ja noch begünstigen. So ist man wieder gezwungen, die Streuung als ein vom Wesen des Durchschlags unzertrennliches Etwas zu betrachten, wogegen wohl

Tabelle 2.

Durchschlagmessungen an zwei formierten Tantalstäben.

a Formierungsspannung 155 Volt. Kathode: Hg	b Formierungsspannung 230 Volt. Kathode: Ta	a Formierungsspannung 155 Volt. Kathode: Hg	b Formierungsspannung 230 Volt. Kathode: Ta
Durchschlagspannung in Volt		Durchschlagspannung in Volt	
31,5	16,00	22,5	17,50
26,0	18,00	29,5	17,00
31,0	15,50	35,5	15,25
36,0	19,00	28,0	17,00
26,5	17,75	32,0	17,25
37,0	15,25	26,5	18,75
29,0	15,75	29,5	17,75
24,5	18,25	34,5	17,25
21,6	16,50	20,5	15,00
30,0	18,50	17,0	16,00
17,0	19,00	27,0	15,25
18,5	17,75	26,5	16,75
21,5	17,75	26,5	15,50
26,0	17,75		
		Mittelwert 27,0 V	Mittelwert 17,00 V

stets ein Sträuben besteht. Ebenso verläuft stets die Überlegung resultatlos, welcher Meßwert von den erhaltenen der richtigste sein könnte. Die Ansichten, wie man die einzelnen experimentellen Ergebnisse zu werten hat, gehen auseinander.

Manche Forscher schreiben den Mindestwerten ausschlaggebende Bedeutung zu und behaupten, es gäbe nur eine Durchschlagverzögerung; andere lassen nur die oberen Werte gelten in der Annahme von Störungsquellen, welche die Durchschlagfestigkeit erniedrigen. Die niedrigen Durchschlagwerte wären demnach durch irgendwelche unkontrollierbaren Vorgänge hervorgerufene Falschmessungen. Eine klare, eindeutige Stellungnahme hat sich bisher nicht herausgebildet. Doch verfährt man fraglos am richtigsten in der Weise, daß man aus einer möglichst großen Zahl von Einzelmessungen mittelt; besonders dann, wenn — wie auch im vorliegenden Falle — eine Häufung der Meßwerte an der oberen oder unteren Grenze nicht zu beobachten ist, sondern die Abweichungen vom Mittelwert zahlenmäßig nach oben und unten gleich sind.

Außerordentliche Schwierigkeit macht es, eine Erklärung dafür zu finden, warum die Werte der Kurve in Fig. 10 soviel niedriger liegen als jene der Fig. 9. Es ist überraschend, daß Messungen an ein und demselben Stab z. B. bei Umdrehung der Elektrodenpolarität derartige Unterschiede aufweisen. Man ist zunächst geneigt, das Elektrodenmaterial in Betracht zu ziehen.

Bei Durchschlagmessungen in Luft ist vergleichsweise konstatiert, daß das Elektrodenmaterial unter normalen Umständen keinen Einfluß hat, wenn auch einige Forscher geringe Unterschiede zu finden glauben; speziell bei Aluminium und Magnesium sind geringere Funkenspannungen ermittelt worden.

Bei Durchschlagmessungen in Flüssigkeiten beobachteten Sorge und später Nikuradse eine der Wärmeleitfähigkeit entsprechende Reihenfolge der Metalle, in welcher die Durchbruchfeldstärke zunimmt. Im vorliegenden Falle könnte man etwa an die verschiedene Ablösearbeit der Elektronen der Metalle denken; aber gerade bei Tantal und Quecksilber ist der Unterschied zwischen den Ablösearbeiten viel zu gering, als daß er die bedeutenden Unterschiede der Versuchsergebnisse zu erklären vermöchte.

Ob die Oberflächenbeschaffenheit zu berücksichtigen ist, oder inwieweit die Tatsache herangezogen werden kann, daß man zwischen Kathode und Dielektrikum im einen Falle (Hg/Ta_2O_5) eine Trennfläche, im anderen Falle (Ta/Ta_2O_5) einen unmittelbaren Übergang hat — das sind Fragen, die hier nur aufgeworfen werden können.

Vor allem muß festgestellt werden, daß die Resultate, wie sie Fig. 9 und 10 zeigen, auf Grund der Versuchsbedingungen als die einwandfrei sichersten gelten müssen, sich hingegen in keiner Weise mit den früheren Ergebnissen vergleichen lassen: die Linearität zwischen Durchschlagspannung und Schichtdicke steht außer allem Zweifel, die Durchbruchfeldstärke ist unabhängig von der Schichtdicke und bleibt in dem gemessenen Bereich konstant. Vergegenwärtigt man sich, daß der an sich wenig bedeutungsvoll erscheinende Vorgang des Wässerns eine so entscheidende Wendung der Dinge herbeizuführen vermochte, so bietet sich eigentlich nur eine Erklärung:

Das Abspülen der Stäbe nach dem Formieren sollte den Zweck haben, die Oberfläche des Stabes von den anhaftenden Elektrolytresten zu befreien, und es war angenommen, daß hierzu ein kurzes Abspritzen durchaus genügend sei. Diese Annahme scheint aber irrig zu sein. Die Elektrolytreste haben offenbar das Bestreben, möglichst fest an der Oberfläche des Stabes zu haften. Bei nur kurzem Behandeln der Stäbe mit Wasser bleiben sie auf dem Stab sitzen und bilden beim Trocknen eine äußerst dünne Salzschicht. Diese Tatsache wird noch dadurch wahrscheinlicher, daß bekanntlich in unmittelbarer Nähe der Elektroden, auch bei größerer Verdünnung, der Elektrolyt gesättigt ist, ja so weit gesättigt sein kann, daß Salzausscheidung möglich ist. Nehmen wir nur eine fünf Molekülagen starke Salzschicht an, die etwa 1 mμ dick sein dürfte, und schreiben

wir ihr eine Zerreißfestigkeit zu, welche die Größenordnung der von Rogowski berechneten haben möge, also $\sim 2 \cdot 10^8$ Volt/cm, so erreicht diese Schicht eine Durchschlagspannung von 20 Volt. Das ist aber gerade jene Spannung, bei der die Kurve in Fig. 7 horizontal verläuft. Die weitere Überlegung ist einfach. Wird ein Stab nach beendeter Formierung nur kurz abgespritzt, so erhält man aller Wahrscheinlichkeit nach über der Oxydschicht eine Salzschicht von gleichbleibender Dicke. Da die Oxydschicht eine wesentlich geringere Durchschlagfestigkeit hat als die Salzschicht, so kommt es, daß in einem weiten Bereich die konstante Durchschlagspannung von 20 Volt der annähernd 1 mμ starken Salzschicht gemessen wurde. Bei dickeren Oxydschichten nähern sich die Durchschlagspannungen der Salz- und Oxydschicht, die Kurve beginnt also wieder zu steigen.

Wenn auch an der Hypothese einer adsorbierten Salzschicht unbefriedigend ist, daß man ihre Durchschlagfestigkeit in der von Rogowski berechneten Größenordnung anzunehmen gezwungen ist, während praktisch bei der Ta_2O_5-Schicht, die auch nur wenige Moleküllagen dick zu sein braucht[1]), wieder nur eine Durchschlagfestigkeit ermittelt wurde, die der bei homogenen Stoffen bisher üblichen Größenordnung von $\sim 2 \cdot 10^6$ Volt/cm entspricht, so lassen trotzdem die Versuchsergebnisse die Vermutung einer derartigen Salzschicht am plausibelsten erscheinen.

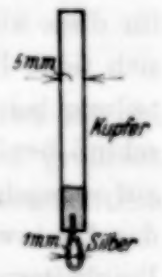


Fig. 11.

Zum Schluß sei noch kurz von Versuchen berichtet, die mittels Kathodenzerstäubung ausgeführt wurden.

Ein kurze Zeit zur Verfügung stehendes Tantalblech wurde bis 123 Volt formiert, mit einer geeigneten Schablone abgedeckt und darauf Silber zerstäubt. Auf die bestäubten Stellen wurde ein Kupferstab (Fig. 11) auf-

[1]) Eine kurze Überschlagsrechnung ergibt, wie groß die Dicke einer Moleküllage Ta_2O_5 ist.

Die Masse eines Wasserstoffatoms beträgt $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g. Für das absolute Gewicht eines Ta_2O_5-Moleküls erhält man dann

$$\sim 731 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Da die Dichte von Ta_2O_5 8,27 ist (A. Güntherschulze und F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 78, 1932), erhält man für die Anzahl der Ta_2O_5-Moleküle pro Volumeneinheit:

$$\frac{8{,}27 \cdot 10^{+24}}{731} = 1{,}13 \cdot 10^{22},$$

und demzufolge ist das Volumen *eines* Ta_2O_5-Moleküls:

$$\frac{1{,}10^{-22}}{1{,}13} = 88{,}5 \cdot 10^{-24} \text{ ccm}.$$

Nimmt man das Molekül als kugelförmig an, so ergibt sich, daß sein Durchmesser $\sim 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm ist.

gesetzt, an dessen Spitze eine Schleife aus starkem Silberdraht befestigt war, und auf diese Weise die Durchschlagspannung gemessen. Der Mittelwert aus acht Meßwerten ist als kleiner Kreis in Fig. 9 eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit der früher gezeichneten Kurve ausgezeichnet.

Interessehalber wurden noch etwa 20 Aluminiumbleche bei verschiedenen Spannungen (die höchste war wieder 250 Volt, Schichtdicke pro Volt $\simeq 1$ mμ) formiert und gleichfalls stellenweise mit Silber bestäubt. Solange die aufgestäubte Silberschicht dünn war, traten die sonst äußerst lichtschwachen Interferenzfarben von Al_2O_3 in leuchtender Klarheit hervor, eine Erscheinung, die schon von Güntherschulze und Keller bei Aufstäuben von Gold beobachtet worden ist[1]). Versuche, die Durchschlagspannung zu messen, schlugen fehl: es floß schon bei der geringsten Spannung ohne weiteres Strom. Wie war das möglich? Es scheint nur eine Erklärung für diese überraschende Tatsache zu geben. In der Al_2O_3-Schicht müssen sich feine Poren befinden, in die das Silber in seiner äußerst feinen Verteilung bei der Zerstäubung eindringen kann und auf diese Weise Kurzschluß bewirkt. Die Entstehung der Poren in der Al_2O_3-Schicht läßt sich auf mangelnde Reinheit des Metalls zurückführen. Zwar hatte die Bleche das Lautawerk geliefert und man darf sagen, daß damit der bestmögliche Reinheitsgrad verbürgt ist. Aber zweifellos ist es ungeheuer schwer, die letzten Spuren von Verunreinigungen an Eisen oder Silicium herauszubringen und vielleicht verursachen gerade diese noch, daß an einzelnen Stellen die Bildung einer Al_2O_3-Schicht verhindert wird und feine Kanäle entstehen.

Es sei dahingestellt, welcher Wert unter diesen Umständen Durchschlagmessungen an einer Al_2O_3-Schicht mit Quecksilber als Gegenelektrode beizumessen ist. Versuche, die derart ausgeführt wurden, daß eine 10 mm starke, mehrfach durchbohrte Pertinaxplatte auf ein formiertes Aluminiumblech gelegt und Quecksilber in die Löcher dieser Schablone gegossen wurde (so daß an einer Schicht wieder zahlreiche Messungen vorgenommen werden konnten), führten zu dem Ergebnis, wie es Fig. 12 zeigt. Es könnte sein, daß das Quecksilber in etwaig vorhandene Poren der Al_2O_3-Schicht eindringt, wenn beim Anlegen von Spannung elektrostatische Anziehungskräfte ausgeübt werden. Mit steigender Spannung wird das Quecksilber immer tiefer in die Poren hineingezogen, bis es schließlich das Aluminium berührt. In diesem Moment bricht die Spannung zusammen: ein Vorgang,

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 597, 1932.

der dann natürlich keine Durchschlagserscheinung ist, sondern durch Kurzschluß verursacht wird.

Überhaupt sind die Verhältnisse bei der Al_2O_3-Schicht noch nicht klar und einwandfrei. Versuchte man z. B. die Durchschlagspannung in der Weise zu bestimmen, daß man den in Fig. 11 abgebildeten Stab direkt auf

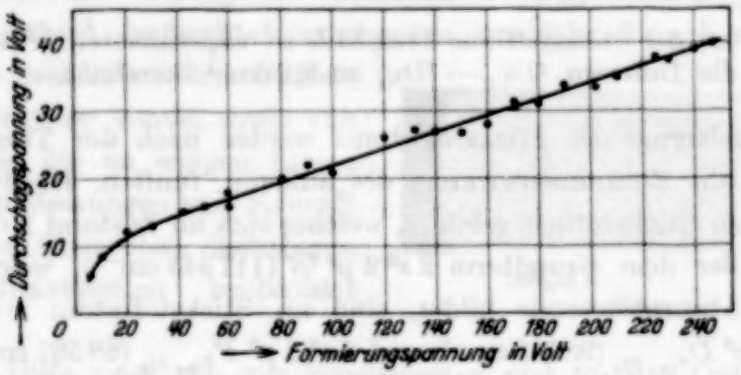


Fig. 12.

die Oxydschicht aufsetzte, so war bis zu Schichtdicken von etwa 100 mμ keine Spannung festzustellen, es floß sofort Strom. Erst bei größeren Schichtdicken erhielt man meßbare Werte, die jedoch außerordentlich streuten.

Fraglos bedürfen also die Al_2O_3-Schichten noch eingehender Untersuchung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze möchte ich an dieser Stelle nochmals dafür danken, daß er mir die Durchführung der Arbeit in seinem Institut ermöglicht hat.

Die Feinstruktur des metastabilen $^2D_{5/2,\,3/2}$-Terms des Stickstoffatoms.

Von **W. Tschulanovsky** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

Die Feinstruktur der Stickstofflinie 1492,83 Å ist experimentell erwiesen und die Differenz $^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ zu 8,9 cm^{-1} berechnet.

Die Grundterme des Stickstoffatoms werden nach der Theorie von Hund durch die Zusammenwirkung des äußeren, fünften, Elektrons des Atoms mit dem Stickstoffion gebildet, welches sich im Zustand $2s^2\,2p^2\,{}^3P$ befindet. Außer dem Grundterm $2s^2\,2p^3\,{}^4S$ (117345 cm^{-1}), welcher den Anfang der Absorptionsserie bildet, sind im Stickstoffatom noch tiefe Terme $2s^2\,2p^3\,D_{5/2,\,3/2}$ (98143 cm^{-1}) und $2s^2\,2p^3\,P_{3/2,\,1/2}$ (88537 cm^{-1}) vorhanden, welche mit dem Grundterm nicht kombinieren, d. h. metastabil sind, und die auch als Anfang der Absorptionslinien dienen können.

Beide Terme treten in den zwei Serien sehr intensiver Linien auf, welche sich in dem Vakuumgebiet befinden und kommen durch das Kombinieren der metastabilen Terme mit der Serie der Terme $2s^2\,2p^2\,m\,s\,{}^2P_{3/2,\,1/2}$ zustande. Diese beiden Serien, welche mit zwei Dubletten 1745,260 — 1742,740 Å bzw. 1494,78 — 1492,83 Å beginnen, sind von Hopfield[1]) an mehreren Gliedern festgestellt worden.

Die endgültige Klassifizierung der Stickstoffterme und deren richtiges Verhältnis zu den Ionentermen des Stickstoffs sind auf Grund der Theorie von Hund und aus dem Vergleich mit dem Spektrum von O II, von Compton und Boyce[2]) festgestellt worden, später eingehender von Ingram[3]).

Compton und Boyce haben die obengenannten Serien nicht nur einem richtigen Schema eingeordnet, sondern haben auch deren Feinstruktur vorausgesagt, die aber experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, da die auflösende Kraft der dazu verwandten Spektrographen nicht genügte.

In Fig. 1 ist das, der Arbeit von Compton und Boyce entnommene Strukturschema der ersten Dublette dieser Serien gegeben. Auf Grund des Vergleichs mit den Strukturen der O II-Dublette sagen die Autoren voraus, daß die Werte für die Differenzen $^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ und $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$

---

[1]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **27**, 801, 1926; **36**, 789, 1930.
[2]) K. T. Compton u. C. J. Boyce, ebenda **33**, 145, 1929.
[3]) S. B. Ingram, ebenda **34**, 421, 1929.

entsprechend 5 cm^{-1} und 1 cm^{-1} sein müssen. Weder die eine noch die andere Spaltung der Stickstoffterme konnte wegen ihrer Kleinheit beobachtet werden. Für einen experimentellen Nachweis des Vorhandenseins einer Spaltung metastabiler Terme von angegebener Ordnungsgröße und der Richtigkeit des Serienschemas hielten Compton und Boyce die festgestellte Abweichung der Differenz $3s\,^2P_{3/2} - 3s\,^2P_{1/2}$, welche im Dublett 1494 Å beobachtet wurde, um ungefähr 5 cm^{-1} von derselben Differenz, welche aus dem Dublett 1744 Å erhalten wurde, sowie von der Größe, die an einigen Linien nach den Messungen von Kiess[1]) im nahen Ultraroten, Sichtbaren und Ultravioletten beobachtet wurden.

Fig. 1.

Mit Hilfe eines von mir konstruierten und für das Optische Staatsinstitut gebauten neuen Vakuumspektrographen[2]) konnte die Feinstruktur des Dubletts 1494 Å erhalten und gemessen werden.

Die Aufnahme wurde mit Hilfe eines Diffraktionsgitters aus Glas, welches im Laboratorium von Wood angefertigt war, gemacht. Das Gitter hat 30000 Linien/Zoll, so daß beim Krümmungsradius von etwa 1 m eine lineare Dispersion von ungefähr 8,4 Å/mm erhalten werden kann.

Der Spektrograph ist mit einem guten Spalt versehen, dessen Arbeitsbreite bis zu 2 μ verkleinert werden kann. Die weiter angeführte Aufnahme ist mit einer Arbeitsbreite des Spaltes von etwa 3,5 μ gemacht worden.

Das Arbeiten mit einem derart engen Spalte ermöglicht es, die praktische auflösende Kraft des Spektrographen beträchtlich zu vergrößern, da die Feinkörnigkeit der dazu angewandten Schumannplatten und die große auflösende Kraft deren lichtempfindlicher Schicht (welche, wie es scheint, mit der Verminderung der Wellenlänge noch wächst) erlauben, Aufnahmen von sehr engen Spektralgebilden zu erhalten. Die auflösende Kraft der photographischen Schicht wurde durch die Anwendung eines besonderen von Kodak empfohlenen Entwicklers mit Borax noch vergrößert.

In Fig. 2 ist ein Spektrogramm eines Dubletts 1494 Å dargestellt, welches durch das Licht des reinen Stickstoffs in einer Kapillare erhalten wurde.

---

[1]) C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1, 1925.

[2]) Eine ausführliche Beschreibung dieses Spektrographen ist an einer anderen Stelle gegeben.

Das Spektrogramm ist nach dem von W. P. Linnik[1]) angegebenen Verfahren etwa hundertfach vergrößert worden.

Die Entfernung zwischen den beiden Komponenten der Linie 1492,83 beträgt auf der Platte etwa 0,0235 mm. Die Untersuchung des Spektrogramms unter dem Mikroskop läßt vermuten, daß es möglich sein wird, Linien, welche einander ungefähr fünfmal näher sind, aufzulösen. Das ergibt für die praktische auflösende Kraft den Wert von etwa 40000.

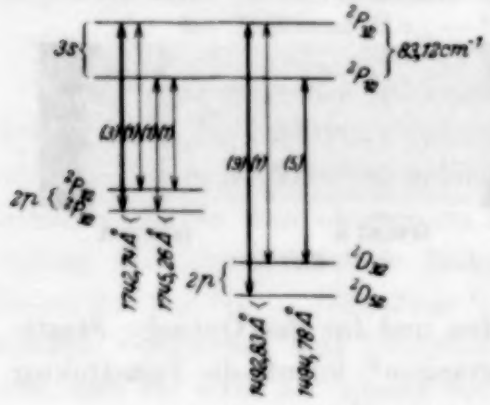


Fig. 2.

Die Intensitäten der erhaltenen Linien entsprechen nicht vollkommen denjenigen, welche von Compton und Boyce vorausgesagt wurden. Die Linie 1497,78 hat die größte Intensität. Nach Compton und Boyce sollte sie eine mittlere Intensität haben. Im übrigen sind die Intensitäten richtig angegeben.

Die absoluten Werte der Wellenzahlen der Komponente sind nicht ermittelt worden, weil sich keine Normalen in der Nähe befinden. Die Spaltung der Terme $^2D_{5/2,\,3/2}$ ist auf Grund des Dublettschemas und der bekannten Spaltung $2s^2\,2p^2\,3s\,^2P_{3/2,\,1/2}$ erhalten worden, die nach den Messungen von Kiess[2]) und Duffendack und Wolf[3]) 83,12 cm^{-1} betrug, und war gleich 8,9 cm^{-1} mit einer Genauigkeit von etwa 2%. Dieser Wellenzahlendifferenz entspricht $d\lambda$ beider Komponenten 1492,83 ungefähr 0,197 Å. Die Spaltung des Dubletts 1745 Å liegt außerhalb der Grenzen der auflösenden Kraft meiner Anordnung und ist auf meinen Spektrogrammen nicht nachzuweisen.

Leningrad, Optisches Institut.

---

[1]) W. P. Linnik, ZS. f. Phys. **61**, 700, 1930.
[2]) l. c.
[3]) O. S. Duffendack und R. R. Wolf, Phys. Rev. **34**, 417, 1929.

Über die Kerntheorie.

Von **Ettore Majorana**, zur Zeit in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933.)

Es wird eine Neubegründung der Heisenbergschen Kerntheorie diskutiert, die zu einer etwas abweichenden Hamiltonfunktion führt. Dementsprechend wird eine statistische Behandlung der Kerne entwickelt.

Die Entdeckung des Neutrons, d. h. eines schweren und ladungslosen Elementarteilchens, hat die Möglichkeit geboten, eine Kerntheorie aufzubauen, die, ohne allerdings die grundsätzlichen mit dem β-Zerfall verbundenen Schwierigkeiten aufzulösen, wohl aber die Begriffe der Quantenmechanik in einem Bereich zu benutzen gestattet, der geschlossen schien. Nach Heisenberg[1]) ist es möglich, für viele Zwecke die Kerne als aus Protonen und Neutronen bestehend, d. h. aus Teilchen mit fast der gleichen Masse, die den Drehimpuls $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ haben und der Fermischen Statistik gehorchen, zu betrachten. Das Studium der Kerne ist also zurückgeführt auf die Aufsuchung einer geeigneten Hamiltonfunktion, die für ein solches System materieller Punkte gültig sei, und zwar in nichtrelativistischer Näherung, da die Geschwindigkeiten der Teilchen vermutlich ziemlich klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sind $\left(v \sim \frac{c}{10}\right)$. Um eine zweckmäßige Wechselwirkung zwischen den Bausteinen der Kerne aufzustellen, hat sich Heisenberg von einer offenbaren Analogie leiten lassen. Das Neutron wird als aus einem Proton und einem Elektron bestehend, also wie ein nach einem den jetzigen Theorien unzugänglichen Prozeß konzentriertes Wasserstoffatom gedacht und zwar so, daß es seine statistische Eigenschaften und seinen Drehimpuls verändere. Heisenberg nimmt nun an, daß zwischen Protonen und Neutronen Austauschkräfte wirken denjenigen ähnlich, die für die Molekularbindung von H und H^+ vor allem verantwortlich sind. Zu einer solchen Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen, die als maßgebend für die Kernstabilität betrachtet wird, fügen sich die Coulombabstoßungskräfte zwischen Protonen, Anziehungskräfte vom van der Waals-Typus zwischen Neutronen und eine Art von „elektrostatischer" Wechselwirkung zwischen Protonen und Neutronen[2]).

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 156, 1933.
[2]) W. Heisenberg, ebenda **80**, 587, 1933.

Man kann natürlich an der Gültigkeit dieser Analogie zweifeln, denn einerseits gibt die Theorie keine Auskunft über die innere Struktur des Neutrons, andererseits scheint die Wechselwirkung zwischen Neutron und Proton groß im Vergleich zum Massendefekt des Neutrons, wie er von Chadwick bestimmt worden ist, zu sein. Ich glaube also, es sei nicht ohne Interesse zu zeigen, wie man zur Aufstellung einer der von Heisenberg betrachteten sehr ähnlichen Hamiltonfunktion gelangen kann, wenn man nur die allgemeinsten und offenbarsten Kerneigenschaften am einfachsten wiedergeben will. Wir werden dafür ein statistisches Verfahren zu benutzen haben, an dessen Zulässigkeit für Größenordnungsbestimmungen kaum zu zweifeln ist. Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, daß infolge des von mir festgelegten Kriteriums für die Auswahl der Hamiltonfunktion jetzt die Austauschkräfte das umgekehrte Vorzeichen wie in der Heisenbergschen Theorie haben, daher sind die Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen, die zum Normalzustand gehören, und die ganze statistische Behandlung verschieden von der in Heisenbergs Arbeit.

1. Die ziemlich zahlreichen Auskunftquellen, die wir über die Kernstruktur besitzen, d. h. radioaktive Zerfälle, künstliche Zerfälle und Anregungen, anomale Streuung von α-Teilchen, Massendefektmessungen usw., scheinen einstimmig darauf hinzudeuten, daß den Kernen keine stark unitäre, den Atomen ähnliche Organisation zuzuschreiben ist. Im Gegenteil sieht es so aus, als ob die Kerne aus ziemlich unabhängigen Konstituenten bestehen, die nur bei unmittelbarer Berührung aufeinander wirken. Man findet so im Zentrum des Atoms eine Art von Materie wieder, die mit denselben Eigenschaften von Ausdehnung und Undurchdringlichkeit versehen ist wie die makroskopische Materie. Aus einer solchen Materie sind die leichten und schweren Kerne ebenfalls konstituiert und der Unterschied zwischen den einen und den anderen hängt vor allem von ihrem verschiedenen Inhalt von „Kernmaterie" ab. Eine solche Vorstellung kann natürlich nur richtig sein, wenn die Coulombabstoßung zwischen den positiven Konstituenten der Kerne keine sehr große Rolle spielt; das ist sicher der Fall für ziemlich leichte Kerne; für die schwereren Kerne muß infolgedessen eine gewisse Korrektur eingeführt werden.

Nehmen wir nach dem oben Gesagten an, daß die Kerne aus Protonen und Neutronen bestehen, so ist unser Problem, das einfachste Wechselwirkungsgesetz zwischen diesen Teilchen, aufzustellen, welches, sofern die elektrostatische Abstoßung vernachlässigbar ist, zur Definition einer undurchdringlichen Materie führt. Es handelt sich eigentlich darum, drei

Wechselwirkungsgesetze aufzustellen, und zwar zwischen Protonen, zwischen Protonen und Neutronen und zwischen Neutronen. Wir werden aber der Einfachheit halber annehmen, daß zwischen jedem Paar von Protonen nur die Coulombsche Kraft wirke; diese Annahme kann sich darauf einigermaßen stützen, daß der klassische Radius der Protonen viel kleiner als der mittlere Abstand der Teilchen innerhalb des Kernes ist. Ferner kommt der Coulombschen Kraft keine große Wichtigkeit für leichte Kerne zu, und da diese aus beinahe ebensovielen Neutronen wie Protonen bestehen, liegt es nahe, als wichtigste Ursache der Kernstabilität eine besondere Wechselwirkung zwischen Protonen und Neutronen zu betrachten; zwischen den Neutronen aber nehmen wir an, daß keine merkliche Wechselwirkung sich abspiele, da kein sicherer Grund für das Gegenteil vorliegt. Also müssen wir nunmehr nur eine geeignete Kopplung zwischen Protonen und Neutronen aufstellen. Infolge der schon hervorgehobenen, scheinbaren Ähnlichkeit zwischen der Kernstruktur und derjenigen der festen Körper oder der Flüssigkeiten könnte es plausibel scheinen, eine Wechselwirkung von demselben Typus wie für Atome und Moleküle, d. h. Anziehungskräfte bei großem Abstand und stark abstoßende Kräfte bei kleinem Abstand festzulegen, so daß die „Undurchdringlichkeit" der Teilchen gesichert ist (siehe Fig. 1). Außerdem müßte man aber noch Abstoßungskräfte zwischen Neutronen bei kleiner Entfernung annehmen, um die gewünschte Proportionalität zwischen Teilchenzahl und Kernvolumen zu erhalten. Eine solche Lösung des Problems ist aber vom ästhetischen Standpunkt aus unbefriedigend, denn man muß nicht nur Anziehungskräfte von unbekanntem Ursprung zwischen den Elementarteilchen annehmen sondern noch, bei kleinem Abstand, Abstoßungskräfte von ungeheurer Größenordnung, die von einem Potential von etwa einigen hundert Millionen Volt abhängen. Wir wollen deshalb einen anderen Weg einschlagen, mit Einführung von so wenigen willkürlichen Elementen, wie es möglich ist. Die Hauptschwierigkeit, die zu überwinden ist, besteht in der Frage, wie man zu einer von der Masse des Kernes unabhängigen Dichte gelangen kann, ohne die freie Beweglichkeit der Teilchen durch eine künstliche Undurchdringlichkeit zu hindern. Wir dürfen z. B. nach einem Typus von Wechselwirkung suchen, bei dem die mittlere Energie pro Teilchen nie eine gewisse Grenze überschreiten kann, wie groß auch die Dichte sein mag; das könnte eintreten infolge irgendeiner Absättigungserscheinung, die der Valenzsättigung einigermaßen analog sein dürfte. Eine solche Wechselwirkung zwischen Neutronen

Fig. 1.
Potentielle Energie zwischen zwei Atomen.

und Protonen wird, wie wir beweisen werden, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$(Q', q' \,|\, J \,|\, Q'', q'') = -\delta(q' - Q'')\,\delta(q'' - Q')\,J(r). \qquad (1)$$

Hierbei ist $r = |\, q' - Q' \,|$ gesetzt worden und Q und q sind die Koordinaten eines Neutrons bzw. eines Protons. Die Funktion $J(r)$ ist positiv und sie darf den in Fig. 2 bezeichneten Gang aufweisen. Der Ausdruck (1) bedeutet, daß zwischen dem Neutron und dem Proton Anziehung bzw. Abstoßung stattfindet, je nachdem die Wellenfunktion ungefähr symmetrisch oder antisymmetrisch in den beiden Teilchen ist. Um der besonderen Stabilität des α-Teilchens Rechnung zu tragen, werden wir noch annehmen, daß Q und q in (1) nur die Schwerpunktskoordinaten mit Ausschließung des Spins sein sollen. So erhält man, daß auf jedes Proton im α-Teilchen beide Neutronen statt eins wirken und umgekehrt, da wir eine symmetrische Funktion in den Schwerpunktskoordinaten aller Protonen und Neutronen (was streng bei Vernachlässigung der Coulombschen Energie der Protonen gilt) annehmen können. Im α-Teilchen sind alle vorhandenen vier Partikeln in demselben Zustand, so daß es eine abgeschlossene Schale in höherem Sinne als das Heliumatom ist. Geht man vom α-Teilchen zu schwereren Kernen über, so kann man nicht mehr, wegen des Pauliverbots, weitere Teilchen in demselben Zustand ansetzen, und da außerdem die Austauschenergie (1) nur dann im allgemeinen groß ist, wenn Proton und Neutron sich in demselben Zustand befinden, muß man erwarten, was genau der Erfahrung entspricht, daß bei schweren Kernen der Massendefekt pro Partikel nicht wesentlich größer als beim α-Teilchen sein dürfte.

Fig. 2.
Gang der Resonanzkräfte.

Wir wollen jetzt den Ausdruck (1) der Wechselwirkungsenergie zwischen Proton und Neutron mit demjenigen vergleichen, den man aus dem Resonanzglied der Heisenbergschen Hamiltonfunktion herleiten kann, wenn man durch Betrachtung der Neutronen und Protonen als verschiedener Teilchen die unbequeme ϱ-Spinkoordinate eliminiert. Dann findet man einen zu (1) ähnlichen Ausdruck, aber mit zwei grundsätzlichen Unterschieden. Erstens nach Heisenbergschem Ausdruck sollen Q und q in (1) alle Koordinaten einschließlich des Spins bezeichnen. Zweitens nimmt Heisenberg für die Resonanzkräfte das umgekehrte Vorzeichen an, was für die statistischen Folgen am wichtigsten ist, denn infolgedessen sind die Symmetriecharakter der Eigenfunktionen bei der Heisenbergschen Theorie solche, daß keine Absättigung stattfindet und noch Abstoßungs-

kräfte bei kleinen Entfernungen notwendig sind[1]). Wir werden jetzt näher untersuchen, in welcher Weise diejenige Absättigung eintritt, die zur experimentellen Erscheinung der Undurchdringlichkeit der Kernkonstituenten führt.

2. In erster Näherung betrachten wir die Eigenfunktion des Kernes als durch ein Produkt zweier Funktionen darstellbar, die von den Koordinaten der n_1, Neutronen, bzw. der n_2, Protonen, abhängen:

$$\psi = \psi_N(Q_1, \Sigma_1, \ldots, Q_{n_1}, \Sigma_{n_1})\, \psi_P(q_1, \sigma_1, \ldots, q_{n_2}, \sigma_{n_2}) \tag{2}$$

und denken wir uns ψ_N und ψ_P als aus Produkten von individuellen, orthogonalen Eigenfunktionen durch Antisymmetrisierung erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \psi_N &= \frac{1}{\sqrt{n_1!}} \Sigma_R \pm R\, \psi'_N(Q_1, \Sigma_1) \ldots \psi''_N(Q_{n_1}, \Sigma_{n_1}), \\ \psi_P &= \frac{1}{\sqrt{n_2!}} \Sigma_R \pm R\, \psi'_P(q_1, \sigma_1) \ldots \psi''_P(q_{n_2}, \sigma_{n_2}). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Im Falle einer großen Anzahl von Teilchen dürfen die individuellen Wellenfunktionen ψ mit freie Teilchen darstellenden Wellenpaketen identifiziert werden. Aus der Rechnung wird es sich ergeben, daß jedes Proton im Mittel der Wirkung einer kleinen Anzahl (eins oder zwei) Neutronen unterliegt und umgekehrt; daher führt die Annahme von zu freien Teilchen gehörenden Wellenfunktionen infolge merklicher Polarisationseffekte einen gewissen Fehler ein. Die Methode ist aber für Größenordnungsbestimmungen ohne Zweifel anwendbar.

Wir müssen also den über die Eigenfunktion (2) genommenen Mittelwert der gesamten Energie berechnen und nach den Bedingungen suchen, unter denen er minimal wird. Die Energie besteht aus drei Teilen:

$$W = T + E + A, \tag{4}$$

wobei T die kinetische Energie, E die elektrostatische Energie der Protonen und A die Austauschenergie bezeichnen sollen. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß alle individuellen im Schwerpunkt festgesetzten Zustände entweder frei oder zweimal mit entgegengesetzter Spinrichtung besetzt seien. Dann sind n_1 und n_2 gerade Zahlen. Wir führen noch die Diracschen Dichtenmatrizen ein:

$$\left.\begin{aligned} (q' \,|\varrho_N|\, q'') &= \sum_{\sigma_i=1}^{2} \sum_{i=1}^{n_1} \psi'^{i}_N(q', \sigma_i)\, \bar{\psi}'^{i}_N(q'', \sigma_i), \\ (q' \,|\varrho_P|\, q'') &= \sum_{\sigma_i=1}^{2} \sum_{i=1}^{n_2} \psi'^{i}_P(q', \sigma_i)\, \bar{\psi}'^{i}_P(q'', \sigma_i). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **80**. 587, 1933. Für die Möglichkeit, diese Arbeit vor der Publikation zu sehen, bin ich Herrn Prof. Heisenberg zum größten Dank verpflichtet.

Es gelten die Gleichungen:

$$\varrho_N^2 = 2\varrho_N, \quad \varrho_P^2 = 2\varrho_P, \tag{6}$$

wobei der Faktor 2 vom Spin herrührt, und daraus folgt:

$$\varrho_N = \begin{cases} 2 \\ 0 \end{cases}, \quad \varrho_P = \begin{cases} 2 \\ 0 \end{cases}. \tag{7}$$

Wenn M die Masse jedes Teilchens, näherungsweise dieselbe für Neutronen und Protonen, ist, wird sich ergeben:

$$T = \frac{1}{2M} \operatorname{Spur}[(\varrho_N + \varrho_P) p^2], \tag{8}$$

$$E = \frac{e^2}{2} \int (q' | \varrho_P | q') \frac{1}{|q' - q''|} (q'' | \varrho_P | q'') \, dq' \, dq'' + \cdots \tag{9}$$

Wir haben in (9) ein Glied, das im wesentlichen die *gewöhnliche*, von der Coulombschen Wechselwirkung der Protonen abhängige Austauschenergie darstellt, weggelassen. Dieses Glied ist von Dirac[1]) berechnet worden, und es ist nicht sehr wichtig, wenn die Anzahl der Teilchen groß ist.

Wir haben schließlich:

$$A = -\int (q' | \varrho_N | q'') J |q' - q''| (q'' | \varrho_P | q') \, dq' \, dq''. \tag{10}$$

Wenn die Zahl der Teilchen groß ist, dürfen ϱ_N und ϱ_P als fast diagonale Matrizen und sogar als klassische Funktionen von p und q betrachtet werden, und zwar ist die beste Bindung zwischen Matrizen und klassischen Funktionen[2]) durch folgende Beziehungen gegeben:

$$\left.\begin{aligned} \left(q - \frac{v}{2} | \varrho_N | q + \frac{v}{2}\right) &= \frac{1}{h^3} \int \varrho_N (p, q) \, e^{-\frac{2\pi i}{h}(p, v)} \, dp, \\ \left(q - \frac{v}{2} | \varrho_P | q + \frac{v}{2}\right) &= \frac{1}{h^3} \int \varrho_P (p, q) \, e^{-\frac{2\pi i}{h}(p, v)} \, dp \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und durch diejenige, die man aus Umkehrung der Fourierschen Integrale erhält.

Wenn man in die vorigen Ausdrücke (11) einsetzt, bekommt man:

$$T = \frac{1}{2M} \int \frac{\varrho_N (p, q) + \varrho_P (p, q)}{h^3} p^2 \, dp \, dq, \tag{12}$$

$$E = \frac{e^2}{2} \frac{\varrho_P (p, q) \, \varrho_P (p', q')}{h^6} \frac{1}{|q - q'|} \, dp \, dq \, dp' \, dq', \tag{13}$$

$$A = \int \frac{\varrho_N (p, q) \, V_N (p, q)}{h^3} \, dp \, dq = \int \frac{\varrho_P (p, q) \, V_P (p, q)}{h^3} \, dp \, dq, \tag{14}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930.
[2]) Siehe z. B. Dirac, ebenda.

wobei $V_N(p, q)$ und $V_P(p, q)$ die klassischen Funktionen, die den Matrizen

$$\left.\begin{aligned}(q'|V_N|q'') &= -(q'|\varrho_P|q'')\,J|q'-q''|,\\ (q'|V_P|q'') &= -(q'|\varrho_N|q'')\,J|q'-q''|\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

entsprechen, bezeichnen sollen.

Wir nehmen nun an, daß in der Nähe eines Punktes q die Zustände kleiner Energie besetzt seien, sowohl von den Neutronen wie von den Protonen. Es wird dann einen maximalen Wert des Impulses $P_N(q)$ für die Neutronen und einen solchen für die Protonen geben; und als Folge von (7) wird sein:

$$\varrho_N(p, q) = \begin{cases}2, & \text{wenn } p < P_N(q),\\ 0, & \text{„ } p > P_N(q),\end{cases} \tag{16}$$

$$\varrho_P(p, q) = \begin{cases}2, & \text{wenn } p < P_P(q),\\ 0, & \text{„ } p > P_P(q).\end{cases} \tag{17}$$

Betrachten wir zunächst einen Grenzfall, d. h. den Fall sehr hoher Dichte, so daß h/p_N und h/p_P, die der Größenordnung nach der gegenseitigen Entfernung der Teilchen im Kern entsprechen, klein im Vergleich zum Wirkungsradius der Resonanzkräfte sind. Nehmen wir noch an, daß $P_N > P_P$, also die Dichte der Neutronen größer als diejenige der Protonen sei, und bemerken wir, daß man in der zweiten Gleichung (15) infolge der praktischen Diagonalität von $\varrho_N\,J|q'-q''|$ durch den Grenzwert $J(0)$ ersetzen kann, wenn $J(0)$ endlich ist, so wird diese Gleichung einfach

$$(q'|V_P|q'') = -J(0)\,(q'|\varrho_N|q''),$$

woraus folgt

$$V_P(p, q) = -J(0)\,\varrho_N(p, q). \tag{18}$$

Wenn wir nun in (14) diese einsetzen und bemerken, daß, wenn $\varrho_P(p, q) > 0$, auch immer $\varrho_N = 2$ ist, bekommen wir

$$A = -2J(0)\int \frac{\varrho_P(p, q)}{h^3}\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q = -2J(0)\,n_2. \tag{19}$$

Das bedeutet, daß die von den Austauschkräften abhängige Bindungsenergie pro Proton im Falle sehr hoher Teilchendichte bloß gleich $-2J(0)$ ist, wenn die Neutronendichte nur größer ist als die Protonendichte. Vernachlässigen wir zunächst die Coulombsche gegenseitige Abstoßung zwischen den Protonen, was für leichte Kerne mit einer gewissen Näherung zulässig ist, und setzen wir das Verhältnis n_1/n_2, aber nicht die Dichte fest; dann wird die potentielle Energie pro Teilchen eine gewisse Funktion der gesamten Dichte:

$$a = a(\mu), \qquad \mu = \frac{8\pi}{3h^3}(P_N^3 + P_P^3). \tag{20}$$

die natürlich für $\mu = 0$ verschwindet und sich dem konstanten Wert $-\frac{2n_2}{n_1+n_2} J(0)$ für $\mu \to \infty$ nähert. Dieser Grenzwert wird das Minimum $-J(0)$ erreichen, wenn $n_1 = n_2$ ist. Für mittlere Dichten ist der allgemeine Ausdruck von $a(\mu)$ wegen (10) und (11) durch

$$a = \frac{1}{\mu(q)} \int\int \frac{\varrho_N(p,q)\,\varrho_P(p',q)}{h^6} G(p,p')\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}p' \tag{21}$$

gegeben, wobei $G(p,p')$ eine Funktion von $|p-p'|$ ist, die folgendermaßen mit $J(r)$ zusammenhängt:

$$G(p,p') = \int e^{-\frac{2\pi i}{h}(p-p',v)} J(|v|)\,\mathrm{d}v. \tag{22}$$

Die kinetische Energie pro Teilchen wird die Form haben:

$$t = \varkappa \mu^{2/3}$$

und die gesamte Energie $a + t$ kann ein Minimum für einen gewissen, nur vom Verhältnis n_1/n_2 abhängigen Wert erreichen (Fig. 3). Man erhält also

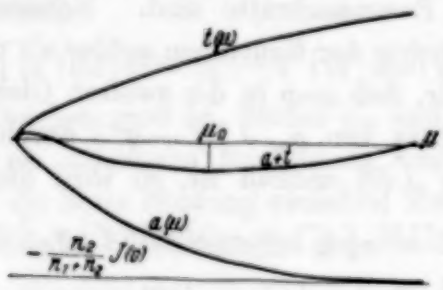


Fig. 3. Kinetische und potentielle Energie pro Teilchen.

eine konstante, von der Masse des Kernes unabhängige Dichte, und so ein Kernvolumen und einen Energieinhalt bloß proportional der Anzahl der Teilchen, wie die Erfahrung verlangt. Man kann versuchen, die Funktion $J(r)$ so zu bestimmen, daß die experimentellen Angaben am besten wiedergegeben werden. Der Ausdruck

$$J(n) = \lambda \frac{e^2}{r},$$

z. B. mit einer willkürlichen Konstante ist zweckmäßig, wenn er auch unendlich bei $r = 0$ wird. Er ist aber bei großem Abstand zu modifizieren, da er einen unendlichen Wirkungsquerschnitt für den Zusammenstoß zwischen Proton und Neutron gibt; außerdem scheint er ein zu kleines Verhältnis für die Massendefekte vom α-Teilchen und vom Wasserstoffisotop zu liefern. So muß man einen Ausdruck mit mindestens zwei Kon-

stanten benutzen, z. B. eine Exponentialfunktion, $J(r) = Ae^{-\beta r}$. Wir werden aber auf diese Untersuchung nicht näher eingehen, denn, wie schon hervorgehoben, kann die erste statistische Näherung zu erheblichen Fehlern führen, wie groß auch die Anzahl der Teilchen ist. Für schwere Kerne spielt die Coulombsche Kraft eine wichtige Rolle, und sie hat zur Folge, daß die Kernausdehnung etwas anwächst, und auch die Dichte, sowohl der Neutronen wie der Protonen, nicht mehr örtlich konstant ist. Die Austauschbindungsenergie wird jetzt nicht bloß vom Verhältnis n_1/n_2 abhängen, sie wird sogar etwas kleiner als im Falle leichter Kerne sein, infolge der von den Coulombschen Kräften verursachten Verminderung der Dichte.

Ich möchte Herrn Prof. Heisenberg für zahlreiche Ratschläge und Erörterungen herzlich danken. Auch Herrn Prof. Ehrenfest sei für wertvolle Diskussion bestens gedankt. Endlich danke ich noch dem Consiglio Nazionale delle Ricerche für die Ermöglichung meines Aufenthaltes in Leipzig.

Bemerkung über die Linienform bei Anregung durch Elektronenstoß.

Von **W. Heitler** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1933.)

Bei monochromatischer Anregung durch Elektronenstoß hat die emittierte Linie nicht die natürliche Form, sondern die Form der Figur 1.

1. Wenn man ein Atom durch Einstrahlung der Resonanzlinie anregt, so ist bekannt, daß das emittierte Licht dieses Atoms mit dem Primärlicht kohärent ist, solange das Atom völlig ungestört ist. Dies hat unter anderem zur Folge, daß bei streng monochromatischer Einstrahlung (scharf gegenüber der Linienbreite) nicht die „natürliche Linie" emittiert wird, sondern eine Linie, die genau dieselbe Form hat wie die eingestrahlte Linie.

Phasenbeziehungen ähnlicher Art müssen auch auftreten, wenn wir mit *Elektronen* sehr scharfer Geschwindigkeit anregen. Dies folgt schon aus dem Energiesatz. Regen wir mit Elektronen an, deren Geschwindigkeit z. B. einer Frequenz ν_E entspricht, die etwa in der Mitte der Linie liegt, so kann keine Frequenz emittiert werden, die größer als ν_E ist. Die emittierte Linie muß also an der Stelle ν_E, wo sonst das Maximum der natürlichen Linie liegt, nach Violett scharf abbrechen. Wir werden sehen, daß sie dagegen nach Rot hin *langsamer* abfällt, als es die natürliche Linie tut (vgl. Fig. 1). Dies gilt nur so lange, als das Atom nicht durch Stöße gestört wird und dadurch die strenge Anwendung des Energiesatzes unmöglich gemacht wird.

2. Die quantenmechanische Durchrechnung dieses Prozesses erfolgt im Anschluß an die Diracsche Strahlungstheorie ganz analog, wie die Weisskopfsche Behandlung der Resonanzfluoreszenz[1]).

Das gesamte System besteht aus drei Teilen. 1. dem Atom, 2. dem stoßenden Elektron, 3. dem Strahlungsfeld. Zwischen dem Atom und dem stoßenden Elektron herrsche eine Störungsfunktion V, zwischen Atom und Strahlung eine Störung H. V hängt nicht von der Strahlung und H nicht vom stoßenden Elektron ab[2]). Das Atom besitze zwei Zustände, den Grundzustand n mit der Energie E_n und einen angeregten Zustand mit der

---

[1]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23, 1931.

[2]) Die Kopplung der Strahlung mit dem stoßenden Teilchen würde zu dem Bremsleuchten führen, das natürlich gegenüber dem Resonanzleuchten des Atoms verschwindend klein ist.

Energie $E_{n'}$. Der Zustand des stoßenden Elektrons ist durch den Impuls p charakterisiert, der der Strahlung durch die Lichtquantenzahlen n_k der Sorte k (Frequenz ν_k).

Im Anfangszustand (zur Zeit $t = 0$) habe das stoßende Teilchen die Geschwindigkeit p (Energie $E_p = h\nu_E$), das Atom sei im Grundzustand und das Strahlungsfeld leer (alle $n_k = 0$). Im Endzustand ist das Atom wieder im Grundzustand n, aber das Strahlungsfeld besitze jetzt ein Lichtquant der Sorte k ($n_k = 1$), und das stoßende Teilchen sei in einen Zustand p_0 (Energie E_0) übergegangen. Dieser Endzustand kann aber vom Anfangszustand aus nur auf dem Umweg über einen intermediären Zustand, bei dem das Atom im angeregten Zustand n', das stoßende Elektron im Endzustand p_0 und das Strahlungsfeld leer ist, erreicht werden; denn die direkten Matrixelemente der Störung zwischen Anfangs- und Endzustand sind Null.

Die Wahrscheinlichkeitsamplituden dieser drei Zustände seien:

$b_{p\,n\,0}$ für den Anfangszustand,
$b_{p_0\,n'\,0}$ für den intermediären Zustand,
$b_{p_0\,n\,1_k}$ für den Endzustand,

wobei der Index „0" bedeutet: Strahlungsfeld leer und 1_k bedeutet: 1 Lichtquant der Sorte k vorhanden. Das wesentliche der Rechnung ist, daß wir die relativen Phasen dieser drei Zustände stets berücksichtigen.

Die zeitlichen Änderungen dieser Wahrscheinlichkeitsamplituden werden nach Dirac durch die Gleichungen bestimmt:

$$-ih\dot{b}_{p\,n\,0} = \sum_{p_0} V_{p\,n,\,p_0\,n'}\, b_{p_0\,n'\,0}\, e^{i(\omega-\nu_0)t}, \tag{1a}$$

$$-ih\dot{b}_{p_0\,n'\,0} = V_{p_0\,n',\,p\,n}\, b_{p\,n\,0}\, e^{-i(\omega-\nu_0)t} + \sum_k H_{n'0,\,n\,1_k}\, b_{p_0\,n\,1_k}\, e^{i(\nu_0-\nu_k)t}, \tag{1b}$$

$$-ih\dot{b}_{p_0\,n\,1_k} = H_{n\,1_k,\,n'\,0}\, b_{p_0\,n'\,0}\, e^{-i(\nu_0-\nu_k)t}, \tag{1c}$$

dabei haben wir zur Abkürzung gesetzt:

$$\frac{p^2 - p_0^2}{2m} = h\omega, \quad E_{n'} - E_n = h\nu_0 \tag{2}$$

($h\omega$ Energieverlust des stoßenden Teilchens, ν_0 Mitte der natürlichen Linie). $V_{p\,n,\,p_0\,n'}$ bedeutet das entsprechende Matrixelement von V $\left(h = \frac{1}{2\pi} \cdot \text{Plancksche Konstante}\right)$.

Wir suchen eine Lösung von (1) mit den Anfangsbedingungen:

$$b_{p\,n\,0} = 1,$$
$$b_{p_0\,n'\,0} = b_{p_0\,n\,1_k} = 0 \quad (\text{für } t = 0)$$

und machen dazu den Ansatz

$$b_{p\,n\,0} = e^{-\Gamma t}, \tag{3a}$$
$$b_{p_0\,n'\,0} = \beta\,(p_0)\,[e^{-\Gamma t + i(\nu_0 - \omega)t} - e^{-\gamma t}]. \tag{3b}$$

Dies eingesetzt in (1c) ergibt dann

$$b_{p_0\,n\,1_k} = \frac{\beta}{h} H_{n\,1_k,\,n'\,0} \left(\frac{e^{-\Gamma t + i(\nu_k - \omega)t} - 1}{\nu_k - \omega + i\Gamma} - \frac{e^{-\gamma t + i(\nu_k - \nu_0)t} - 1}{\nu_k - \nu_0 + i\gamma} \right). \tag{3c}$$

Um die Konstanten Γ, γ, $\beta\,(p_0)$ zu bestimmen, setzen wir (3a) bis (3c) in die beiden Gleichungen (1a) und (1b) ein. Ist $z\,(\nu)\,\mathrm{d}\,\nu$ die Anzahl der Strahlungsoszillatoren der Frequenz ν, so können wir die $\sum_k \ldots$ in (1b) ersetzen durch $\int \mathrm{d}\,\nu \cdot z\,(\nu) \ldots$ Für $H_{n'0,\,n\,1_k}$ schreiben wir dann einfach $H\,(\nu_k)$. Nun ist allgemein, wenn $f\,(\nu)$ eine langsam veränderliche Funktion von ν ist, bei genügend kleinem α

$$\int_{+\,\varepsilon}^{-\,\varepsilon} f\,(\nu) \frac{e^{-\alpha t} - e^{-i\nu t}}{\nu + i\alpha}\,\mathrm{d}\,\nu = i\pi f\,(0). \tag{4}$$

Ferner wird sich ω nur um Größenordnungen der Linienbreite von ν_0 unterscheiden. Wir können $H\,(\omega) = H\,(\nu_0)$ und $z\,(\omega) = z\,(\nu_0)$ setzen. Dann wird (1b) befriedigt durch:

$$\gamma = \frac{|H\,(\nu_0)|^2}{h^2}\,\pi\,z\,(\nu_0) \tag{5}$$

und

$$i\,(\Gamma - \gamma) + \nu_0 - \omega = \frac{V_{p_0\,n',\,p\,n}}{h\,\beta} = \frac{V\,(p_0)}{h\,\beta\,(p_0)}. \tag{6}$$

γ stellt also die gewöhnliche *Wahrscheinlichkeit der Lichtemission* dar, oder die Hälfte der *natürlichen Halbwertsbreite*.

Gleichung (1a) läßt sich nur näherungsweise befriedigen. Die Lebensdauer des Grundzustandes n unter dem Einfluß des Elektronenstoßes wird im allgemeinen sehr groß sein, insbesondere groß gegenüber der optischen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Nach (3a) ist $1/\Gamma$ (genauer der Realteil von $1/\Gamma$) die Lebensdauer des Grundzustandes. Wir können also

$\Gamma \ll \gamma$ annehmen. Für Zeiten $t \gg \frac{1}{\gamma}$ läßt sich dann (1a) befriedigen [Vernachlässigung von Γ, Berücksichtigung von (6)] durch:

$$\Gamma = \sum_{p_0} \frac{|V(p_0)|^2}{h^2} \frac{\gamma - i(\omega - \nu_0)}{(\nu_0 - \omega)^2 + \gamma^2}. \tag{7}$$

3. Wir können nun die Wahrscheinlichkeiten für die Emission der verschiedenen Frequenzen ν bestimmen. Für Zeiten, bei denen der ganze Vorgang schon abgeklungen ist $\left(t \gg \frac{1}{\Gamma}\right)$, ist nach (3c) die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Lichtquants der Frequenz ν und für die Energie $E_0 = \frac{p_0^2}{2m}$ des wegfliegenden Teilchens [unter Benutzung von (6)]:

$$|b(E_0, \nu)|^2 = \frac{|V(E_0)\, H(\nu)|^2}{h^4} \frac{z(\nu)\, z(E_0)}{[(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2][(\nu - \omega)^2 + \Gamma^2]} = w(E_0 \nu). \tag{8}$$

Hierbei haben wir schon über die verschiedenen Oszillatoren der gleichen Frequenz ν summiert, und auch über alle Impulsrichtungen p_0 des wegfliegenden Teilchens mit der gleichen Energie $E_0 \cdot z(E_0)$ ist die Zahl der Quantenzustände des stoßenden Elektrons mit der Energie E_0 (etwa in einem Hohlraum)[1]).

(8) ist nicht einfach das Produkt der Wahrscheinlichkeit der Anregung und der der spontanen Emission. Die Anregungswahrscheinlichkeit würde im Nenner $(\nu_0 - \omega)^2 + \Gamma^2$ haben. Statt dessen steht in (8): $(\nu - \omega)^2 + \Gamma^2$. In diesem Unterschied drücken sich also die Phasenbeziehungen aus. Es folgt daraus zunächst der *Energiesatz*: Wenn, wie wir angenommen haben, $\Gamma \ll \gamma$ ist, hat (8) ein steiles Maximum für $\nu = \omega$, d. h. $h\nu = h\nu_E - E_0$. Wir können dann über ein kleines Intervall (das $\ll \gamma$ ist) von E_0 integrieren und erhalten statt des Faktors $\frac{1}{(\nu - \omega)^2 + \Gamma^2}$ einfach $\frac{\pi}{\Gamma}$. Im übrigen ist überall $E_0 = h(\nu_E - \nu)$ zu setzen.

Bekanntlich ist die Zahl der Quantenzustände eines Elektrons in einem Hohlraum $z(E_0)\, \mathrm{d}E_0 = \mathrm{const} \sqrt{E_0}\, \mathrm{d}E_0$. Also wird aus (8)

$$w(E_0, \nu) = c \frac{|V(E_0)\, H(\nu)|^2}{h^4} \frac{\sqrt{\nu_E - \nu}}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} = f(\nu) \frac{\sqrt{\nu_E - \nu}}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \tag{9}$$

wobei $f(\nu)$ eine langsam veränderliche Funktion von ν ist.

---

[1]) Den Imaginärteil von Γ haben wir in (8) vernachlässigt. Vgl. hierüber V. Weisskopf, l. c. S. 43, Anm. 1.

(9) gibt die Form der emittierten Linie:

1. Ist die Energie des anregenden Elektrons viele Halbwertsbreiten größer als ν_0, d. h. $(\nu_E - \nu_0 \gg \gamma)$, so kann man $\sqrt{\nu_E - \nu}$ im Bereich der Linie praktisch als konstant ansehen. Die emittierte Linie hat dann die Form der gewöhnlichen Linie mit ihrer *natürlichen Breite* 2γ.

2. Liegt ν_E aber innerhalb der Halbwertsbreite der Linie, ist z. B. $\nu_E \sim \nu_0$, so hat die Linie eine ganz andere Gestalt. Nach Violett hin bricht sie bei $\nu = \nu_E$ scharf ab. Nach Rot hin fällt sie aber *langsamer ab* — nämlich mit der Potenz $(\nu - \nu_0)^{-3/2}$ —, als die *natürliche Linie*, die ja mit $(\nu - \nu_0)^{-2}$ abfällt (vgl. die Figur). Der Grund liegt einfach in dem Dichtefaktor $\sqrt{E_c}$, der die höheren Geschwindigkeiten des wegfliegenden Teilchens bevorzugt. In der Figur 1 sind die Linienformen für zwei verschiedene Anregungsenergien ν_E nämlich für $\nu_E = \nu_0 \pm \gamma$ aufgetragen. Die „natürliche Linienform" ist gestrichelt. Ihr Intensitätsverhältnis zu den beiden durch monochromatischen Stoß angeregten Linien ist willkürlich angenommen.

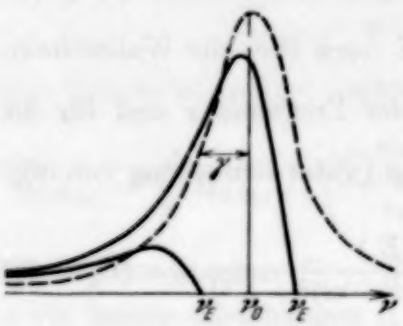


Fig. 1. Natürliche Linienform (gestrichelt) und Linienform bei Anregung durch Elektronenstoß.

Hätten wir statt mit Elektronen scharfer Geschwindigkeit mit einem Elektronenstrom von einer Energiebreite $> \gamma$ angeregt, so hätten wir natürlich auch nur die normale Linie mit der natürlichen Breite erhalten. Dasselbe gilt, wenn die Phasen während der Anregung etwa durch Stöße, die mindestens γ-mal in der Sekunde stattfinden, zerstört werden.

Die Anregung zu dieser Mitteilung entstand aus einer Diskussion mit Herrn Prof. J. Franck, dem ich auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über die Eigenschaften der durchdringenden Korpuskularstrahlung im Meeresniveau.

Von **Bruno Rossi** in Florenz, Arcetri.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1933.)

Die Absorbierbarkeit der durchdringenden Korpuskularstrahlung wurde bis zu einer Absorberdicke von 101 cm Blei untersucht; die Versuchsresultate werden im Zusammenhang mit der Frage nach dem Wesen der Ultrastrahlung und nach ihrer Energie diskutiert. — Das Entstehen einer Sekundärstrahlung in der von den Ultrakorpuskularstrahlen durchsetzten Materie wurde nachgewiesen. Die wichtigsten Eigentümlichkeiten dieser Erscheinung und der Einfluß der Sekundärstrahlung auf die Ultrastrahlungsphänomene wurden untersucht.

1. Zweck und allgemeine Methode der Untersuchung.

1. Nach den Versuchen von Bothe und Kolhörster[1]) und vom Verfasser[2]) weiß man, daß im Meeresniveau die Ultrastrahlungserscheinungen von einer durchdringenden Korpuskularstrahlung hervorgerufen werden. Um die Eigenschaften dieser Korpuskularstrahlung eingehend zu untersuchen, habe ich Ende vorigen Jahres eine Versuchsreihe unternommen, die insbesondere eine genauere Messung ihres mittleren Durchdringungsvermögens und Aufklärung über die in der Materie hervorgerufenen Sekundärerscheinungen bezweckte.

Einige der gewonnenen Resultate sind schon kurz in deutschen Zeitschriften veröffentlicht worden[3]). Vollständigere Berichte über die Einzelversuche sind in italienischen Zeitschriften erschienen[4]). Die vorliegende Arbeit ist einer zusammenfassenden Darstellung und Diskussion aller Ergebnisse gewidmet.

2. Sämtliche Versuche wurden mit der Koinzidenzmethode durchgeführt, die sich bereits bei den früheren Versuchen von Bothe und Kolhörster und vom Verfasser für die Untersuchung der durchdringenden Korpuskularstrahlung bewährt hatte.

Wie bekannt werden bei dieser Methode die gleichzeitigen Ausschläge von zwei oder mehreren Geiger-Müllerschen Zählrohren beobachtet, die entweder den Durchgang einer und derselben Korpuskel durch alle benutzten Zählrohre, oder auch den gleichzeitigen Durchgang einer Korpuskel

---

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.

[2]) B. Rossi, ebenda **68**, 64, 1931.

[3]) B. Rossi, Naturwissensch. **20**, 65, 1932; Phys. ZS. **33**, 304, 1932.

[4]) B. Rossi, Rend. Lincei **15**, 734, 1932; B. Rossi u. B. Crinò, ebenda **15**, 741, 1932; B. Rossi, Ricerca Scientif. **3**, I, Nr. 7—8, 1932; **3**, II, Nr. 7—8, 1932.

durch einige Zählrohre und eines davon ausgelösten Sekundärteilchens durch die übrigen anzeigen. Der letztgenannte Vorgang ist in der Tat zum erstenmal im Laufe der vorliegenden Versuche festgestellt worden.

Die Koinzidenzen wurden nach dem vom Verfasser angegebenen Verfahren[1]) ausgesondert und mechanisch registriert. Die zu vergleichenden Messungen wurden immer abwechselnd durchgeführt, um eventuelle Intensitätsänderungen der Ultrastrahlung unschädlich zu machen. Die Meßgenauigkeit wird somit nur durch die statistischen Schwankungen begrenzt.

Die Apparatur befand sich etwa in der Mitte eines ziemlich großen Raumes, im ersten Stock des Physikalischen Instituts der Universität Florenz, welches außerhalb der Stadt auf einem Hügel liegt, in einer Seehöhe von 150 m. Die Dicke der darüberliegenden Luftschicht betrug somit 1031 g/cm^2; dazu hatte die Ultrastrahlung, bevor sie auf die Apparatur traf, noch das Dach und die Decke zu durchsetzen, mit einer gesamten Dicke von etwa 12 g/cm^2. Der Abstand der Apparatur von der Decke betrug etwa 4,5 m.

II. Die Absorbierbarkeit der durchdringenden Korpuskularstrahlung.

3. Die Absorbierbarkeit der durchdringenden Korpuskularstrahlung wurde zuerst von Bothe und Kolhörster (a. a. O.) mit der Koinzidenzmethode in 4,1 cm Gold gemessen. Dabei wurde die Absorberschicht zwischen zwei übereinanderliegende Zählrohre gebracht und die entsprechende Abnahme der Koinzidenzhäufigkeit als Maß für die Absorption der vorhandenen Korpuskularstrahlung genommen.

Mit derselben Methode hat später der Verfasser[2]) eine Absorptionsmessung in 9,7 cm Blei vorgenommen und gleichzeitig die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung mit derjenigen der gesamten Ultrastrahlung direkt verglichen, indem die Koinzidenzen einmal mit der Absorberschicht über den beiden Zählrohren, einmal mit der Absorberschicht dazwischen gezählt wurden.

Weder beim Versuch von Bothe und Kolhörster, noch beim schärferen Vergleich des Verfassers gelang es, einen Unterschied zwischen den Absorbierbarkeiten der durchdringenden Korpuskularstrahlung und der gesamten Ultrastrahlung festzustellen, aus welchem man auf die Entstehung neuer durchdringender Korpuskularstrahlen im Absorber und somit auf die Existenz einer Ultra-γ-Strahlung am Beobachtungsort hätte schließen können. Die Messungen des Verfassers hatten zwar einen kleinen Unter-

[1]) B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930.
[2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931.

schied ergeben, der aber (wie schon damals vermutet und nachträglich sichergestellt wurde; vgl. unten § 10) auf Sekundäreffekte der durchdringenden Korpuskularstrahlung selbst zurückzuführen ist.

Es war von großem Interesse, die Absorptionskurve der durchdringenden Korpuskularstrahlung weiter zu verfolgen, um zu entscheiden, ob ihre Übereinstimmung mit der Absorptionskurve der gesamten Ultrastrahlung auch bei wesentlich größeren Absorberdicken erhalten blieb. Die besondere Schwierigkeit dieses Versuchs bestand nur in der Notwendigkeit, die Zählrohre in großem gegenseitigen Abstand aufzustellen, was die Häufigkeit der Koinzidenzen stark herabdrückt. Deshalb waren sehr lange Beobachtungsreihen und ein sehr gutes Auflösungsvermögen unentbehrlich; letzteres um die Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen genügend unter diejenige der systematischen herabzudrücken.

Um unnötigen Zeitaufwand zu vermeiden, schien es zweckmäßig, die Versuche in zwei Reihen zu unterteilen: eine für die kleineren Absorberdicken (0, 10, 25 cm Blei), die andere für die größeren Absorberdicken (25, 101 cm Blei). Bei der ersten Versuchsreihe wurden, wie gewöhnlich, zweifache Koinzidenzen benutzt; bei der zweiten dagegen konnte das nötige Auflösungsvermögen nur durch Benutzung von dreifachen Koinzidenzen erreicht werden. In beiden Fällen war die Strahlung durch eine Schicht von 7 cm Blei vorgefiltert, die sich dicht über dem obersten Zählrohr befand.

4. Die angewandten Versuchsanordnungen sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Geiger-Müllerschen Zählrohre C_1 und C_2 bzw. C_1, C_2, C_3 hatten einen Durchmesser von 5 cm und eine wirksame Länge von 15 cm; sie waren durch einen Bleipanzer gegen die Umgebungsstrahlung geschützt. Bei den Messungen zwischen 0 und 25 cm Absorberdicke (Fig. 1) bestanden die Absorberschichten A_1 und A_2 (15 cm bzw. 10 cm dick) je aus zwei Bleiklötzen, die leicht auf passenden Messingschienen zwischen die Zählrohre gebracht oder seitlich hinausgeschoben werden konnten. Das Auflösungsvermögen der Registrieranordnung betrug $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ sec. Die Koinzidenzen wurden abwechselnd ohne Absorber, mit dem unteren Absorber (d. h. mit 10 cm Pb) und mit beiden Absorbern (d. h. mit 25 cm Pb) zwischen den Zählrohren gezählt. Das Gesamtergebnis ist in Tabelle 1 wiedergegeben, wobei die zufälligen Koinzidenzen nach der bekannten Formel: $\nu = 2\tau N_1 N_2$ (ν = Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen; N_1 und N_2 = jeweilige Häufigkeiten der Einzelausschläge; τ = Auflösungsvermögen) berechnet wurden.

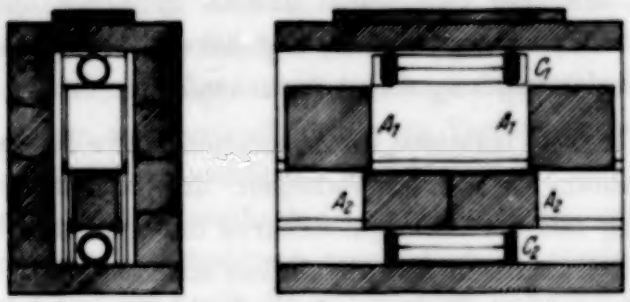


Fig. 1.

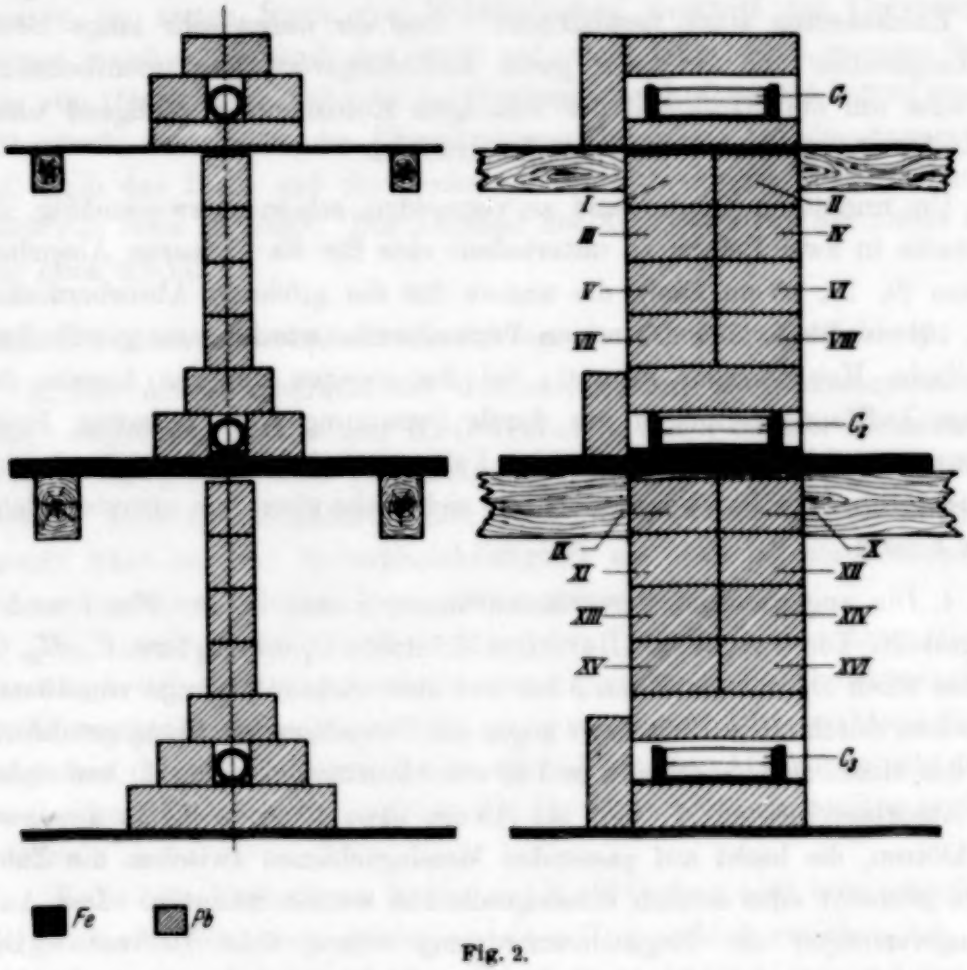


Fig. 2.

Tabelle 1.

Absorberdicke in cm Pb:	0	10	25
Versuchsdauer	73 h 45 m	73 h 45 m	73 h 45 m
Beobachtete Koinzidenzen	3309	2711	2498
Zufällige Koinzidenzen	170	165	162
Systematische Koinzidenzen	3139	2546	2336

Bei der zweiten Meßreihe (Fig. 2) befand sich dauernd zwischen den Zählrohren eine Schicht von 20,8 cm Blei plus 5,5 cm Eisen, was insgesamt einer Schicht von 25 cm Blei äquivalent ist. Die eigentliche Absorberschicht bestand aus 16 Bleiklötzen von $15 \times 9{,}5 \times 8$ cm³ (in der Abbildung mit I bis XVI bezeichnet); die gesamte Dicke des Absorbers betrug 76 cm, wovon je die Hälfte zwischen die beiden oberen und die beiden unteren Zählrohre gebracht werden konnte.

Die dreifachen Koinzidenzen wurden abwechselnd ohne Absorber (d. h. mit 25 cm Pb zwischen den Zählrohren) und mit dem Absorber (d. h. mit

Tabelle 2.

Versuchsreihe Nr.	25 cm Pb		101 cm Pb		Zufällige Koinzidenzen	
	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen
1	4 h	7	9h 30m	21	14h 10m	2 *
2	14	36	13 10	12	10	3 **
3	10	15	12	13	10	0 ††
4	9	14	14 10	19	9	0 †
5	13	35	8 10	10	10 50	1 ††
6	8 40m	21	13	18	9	0 †
7	14 15	25	12	11	9	0 ††
8	9 30	23	14 40	20	7	0 *
9	13	28	14	9	9	0 ††
10	8 15	20	14 30	18	9 20	0 **
11	16	27	14 30	19	6 50	0 †
12	21 40	36	23 30	27	—	—
13	20 30	39	24	32	19 35	2 **
14	8 45	16	23	29	17	3 *
15	18	33	21	32	8 40	0 †
16	23	35	17 30	14	—	—
17	20 10	37	26	34	17 35	2 †
18	19	33	23 30	29	8 37	0 **
19	21	45	17	19	—	—
20	25	53	32	33	—	—
Σ	296h 45m	578	347h 10m	419	175h 37m	13
Zufällige Koinzidenzen (berechnet)	296h 45m	15	347h 10m	14	175h 37m	13
Systematische Koinzidenzen	296h 45m	563	347h 10m	405	175h 37m	0
Systematische Koinzidenzen pro Stunde	—	$1{,}897 \pm 0{,}081$	—	$1{,}166 \pm 0{,}059$	—	$0 \pm 0{,}021$

* Oberes Zählrohr um 10 cm seitlich verschoben; ohne Absorber. — ** Oberes Zählrohr um 10 cm seitlich verschoben; mit Absorber. — † Oberes Zählrohr weit entfernt; ohne Absorber. — †† Oberes Zählrohr weit entfernt; mit Absorber.

101 cm Pb) gezählt; die Resultate sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die Häufigkeit ν der zufälligen Koinzidenzen wurde nach der Formel

$$\nu = 2\tau\,(n_{12}N_3 + n_{23}N_1 + n_{31}N_2) + 3\,\tau^2 N_1 N_2 N_3$$

berechnet; darin sind N_1, N_2, N_3 die Häufigkeiten der Einzelausschläge; n_{12} die Häufigkeit der zweifachen systematischen Koinzidenzen zwischen C_1 und C_2, die nicht mit einem Ausschlag von C_3 systematisch koinzidieren; n_{23} und n_{31} haben entsprechende Bedeutung (insbesondere ist hier n_{31} gleich Null zu setzen, weil die C_1C_3-Zweifachkoinzidenzen stets systematisch mit C_2-Ausschlägen koinzidieren). Das Auflösungsvermögen τ wurde, wie gewöhnlich, durch Zählung der zweifachen zufälligen Koinzidenzen gemessen und gleich $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ sec gefunden. Zur Kontrolle wurde im allgemeinen nach jeder Versuchsreihe (die je eine Zählung ohne und mit Absorber umfaßte) eine Zählung der dreifachen zufälligen Koinzidenzen vorgenommen, indem das oberste Zählrohr aus seiner Lage verschoben wurde. Die gefundenen Zahlen sind in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegeben; ihre Summe fällt mit der berechneten Gesamtzahl von zufälligen Koinzidenzen zusammen (die genaue Übereinstimmung ist natürlich als reiner Zufall zu betrachten).

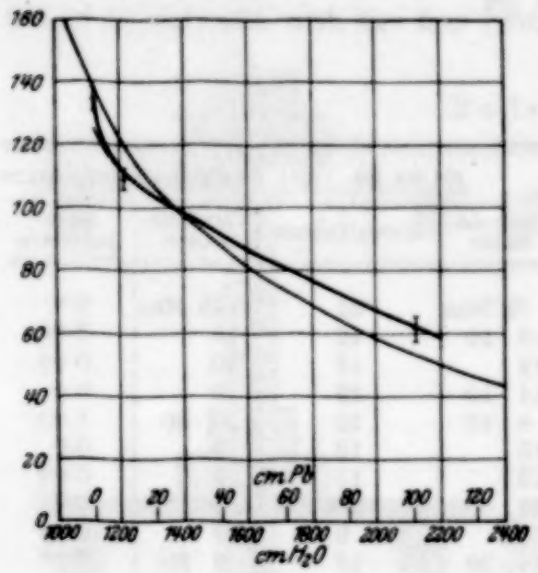


Fig. 3.

Aus den Tabellen 1 und 2 entnimmt man für die absorbierten Bruchteile der durch 7 cm Blei vorgefilterten Korpuskularstrahlung folgende Werte:

0,19	± 0,023	zwischen	0	und	10 cm	Blei[1]),
0,08	± 0,027	„	10	„	25 „	„
0,385	± 0,037	„	25	„	101 „	„[2]).

[1]) Innerhalb der Meßfehlergrenzen ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit dem unter ähnlichen Versuchsbedingungen früher gefundenen Wert der Absorbierbarkeit zwischen 0 und 9,7 cm Pb (vgl. B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931).

[2]) In der schon zitierten vorläufigen Notiz an die Naturwissenschaften wurde wegen eines Rechenfehlers der Wert 0,051 statt 0,037 für den statistischen Fehler dieser Messung angegeben.

Man kann diese Resultate in Form einer Absorptionskurve darstellen (Fig. 3, stark ausgezogene Linie), indem man die Intensität der Korpuskularstrahlung bei 25 cm Absorberdicke willkürlich gleich 100 setzt; als Abszisse ist hier die Dicke der zwischen den Zählrohren liegenden Bleischicht in Zentimetern und zugleich der Abstand des untersten Zählrohrs von der oberen Grenze der Atmosphäre in Zentimetern H_2O eingetragen, wobei angenommen wurde, daß 10 cm Wasser dieselbe Absorption wie 1 cm Blei ausüben[1]). (Der Abstand des obersten Zählrohrs unter der oberen Grenze der Atmosphäre ist somit gleich $1031 + 12 + 70 = 1113$ cm H_2O zu setzen.) Die statistischen Fehler sind mit vertikalen Strecken oberhalb und unterhalb jedes Meßpunktes eingezeichnet.

5. Hier ist jetzt schon hervorzuheben, daß wegen des Vorhandenseins der Sekundärstrahlung die beobachtete Abnahme der Koinzidenzen nicht immer die Absorbierbarkeit der primären Ultrakorpuskularstrahlung darstellt. Sieht man von den Übergangsgebieten"[2]) ab (wie es in unserem Falle gestattet ist, da wir die Strahlung mit 7 cm des Absorbermaterials vorgefiltert haben), so steht zwar die Zahl der Sekundärteilchen, die das unterste Zählrohr erreichen, in einem konstanten Verhältnis zur Zahl der Primärteilchen, unabhängig von der Dicke des Absorbers. Wie jedoch weiter unten ausführlicher dargelegt werden soll, ist die Anzahl der von den Sekundärstrahlen erzeugten Koinzidenzen sehr verschieden, je nachdem sie oberhalb der Zählrohre, wie bei den Messungen ohne Absorber, oder dazwischen, wie zum Teil bei den Messungen mit dem Absorber, erzeugt werden (vgl. § 10).

Daher muß die scheinbare Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung in den ersten Zentimetern Blei merkbar von der Sekundärstrahlung beeinflußt sein; und in der Tat zeigt die Absorptionskurve in diesem Gebiet einen anomal steilen Abfall. (Der vermutliche Verlauf der Absorptionskurve ist in der Fig. 3 durch die gestrichelte Linie angedeutet.) Nach den ersten Zentimetern dürften aber die Sekundärstrahlen den Verlauf der Absorptionskurve nicht mehr beeinflussen. Wegen ihres kleinen Durchdringungsvermögens (vgl. § 8) können nur die in den untersten Schichten des Absorbers entstehenden Sekundärstrahlen zum Austritt gelangen, und die Koinzidenzen, die sie erzeugen, stellen daher einen konstanten Bruchteil der Gesamtzahl der Koinzidenzen dar.

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

[2]) Vgl. E. Steinke, Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.

Was übrigens die Messungen mit den dreifachen Koinzidenzen betrifft, so ist hier überhaupt (bei der erreichten Meßgenauigkeit) die Zahl der von den Sekundärstrahlen erzeugten Koinzidenzen ganz zu vernachlässigen, was auch experimentell auf folgende Weise nachgeprüft worden ist. Bei den in der letzten Spalte der Tabelle 2 wiedergegebenen Messungen wurde das obere Zählrohr manchmal weit entfernt, manchmal aber nur um 10 cm seitlich verschoben. Auch im letzten Falle fiel die Anzahl der Koinzidenzen nicht größer aus als diejenige der zufälligen, im Gegensatz zu dem, was man erwarten dürfte, wenn ein nennenswerter Teil der mit übereinanderliegenden Zählrohren beobachteten Koinzidenzen etwa beim Durchgang eines Primärteilchens durch zwei Zählrohre und eines dazugehörigen Sekundärteilchens durch das dritte Zählrohr entstehen würde. Alle beobachteten systematischen Koinzidenzen bedeuten hier also tatsächlich den Durchgang einer und derselben Korpuskel durch die drei Zählrohre und daher durch die zwischenliegende Materieschicht.

Zusammenfassend kann man behaupten, daß die Kurve der Fig. 3, wenn man vom allerersten Stück absieht, die Absorbierbarkeit der primären Korpuskularstrahlung bis zu 101 cm Blei wirklich darstellt.

6. Aus den gewonnenen Resultaten geht zunächst hervor, daß ein bedeutender Bruchteil (etwa 50%) der am Beobachtungsort vorhandenen Korpuskularstrahlen eine Reichweite hat, die größer ist als 1 m Blei, und man kann abschätzen, daß ihre durchdringendste Komponente wenigstens 2,5 m Blei zu durchsetzen vermag; nach Heisenbergs Angaben über die Energieverluste sehr harter Korpuskularstrahlen in der Materie (a. a. O.) würde man daraus schließen, daß die maximale Energie der durchdringenden Korpuskularstrahlen den Wert von $1{,}4 \cdot 10^{10}$ e-Volt übertrifft.

Die Absorptionskurve der durchdringenden Korpuskularstrahlung soll nun mit derjenigen der Ultrastrahlung selbst verglichen werden, um zu entscheiden, ob unsere Messungen in Einklang mit der Hypothese von Bothe und Kolhörster sind, daß die primäre Ultrastrahlung bereits eine Korpuskularstrahlung ist. Die Absorptionskurve der Ultrastrahlung in Blei wurde bisher nicht mit genügender Genauigkeit und bis zu genügend dicken Absorberschichten gemessen; wir sind daher auf die Unterwassermessungen angewiesen. Dabei besteht eine gewisse Willkür in der Wahl des Reduktionsfaktors zwischen Wasser und Blei, und außerdem sind die geometrischen Bedingungen bei den zu vergleichenden Versuchen ganz verschieden (allseitiger Einfall bei den Unterwassermessungen, nahezu vertikaler Einfall bei den Koinzidenzmessungen); auch wenn also die Hypo-

these von Bothe und Kolhörster zu Recht besteht, ist nur eine angenäherte Übereinstimmung der beiden Absorptionskurven zu erwarten.

In der Fig. 3 ist neben unserer Absorptionskurve der Korpuskularstrahlung auch die Millikan-Cameronsche Absorptionskurve der Ultrastrahlung[1]) dünn eingezeichnet.

Das Absorptionsvermögen des Bleies wurde dabei (nach Heisenberg) zehnmal größer als dasjenige des Wassers angenommen und die Intensität der Ultrastrahlung (abzüglich des Nulleffektes) in einer Entfernung von 1363 cm H_2O unter der oberen Grenze der Atmosphäre willkürlich gleich 100 gesetzt, wie es für die Intensität der Korpuskularstrahlung bei der gleichen Abszisse geschah.

Wie man sieht, fallen die beiden Kurven nicht genau zusammen; die Absorptionskurve der Korpuskularstrahlung scheint sogar einen *langsameren* Abfall zu zeigen als die der gesamten Ultrastrahlung, umgekehrt, als man erwarten sollte, wenn die beobachtete Korpuskularstrahlung sekundären Ursprungs wäre Die Abweichung ist allerdings nicht groß und durch die verschiedenen Versuchsbedingungen leicht zu erklären. Wir können daher schließen, daß unsere Messungen bis zu einer Dicke von 101 cm Blei keinen Unterschied zwischen den Absorbierbarkeiten der durchdringenden Korpuskularstrahlung und der gesamten Ultrastrahlung zutage gefördert haben, der das Vorhandensein einer Ultra-γ-Strahlung im Meeresniveau beweisen würde. Die einfachste Annahme zur Deutung unserer Versuche ist daher die, daß eine Ultra-γ-Strahlung überhaupt nicht existiert; d. h. daß die primäre Ultrastrahlung bereits eine Korpuskularstrahlung ist.

Viel schwieriger würde es sein, unsere Ergebnisse mit der entgegengesetzten Hypothese zu vereinigen.

Frühere Versuche des Verfassers[2]) hatten zum Schluß geführt, daß, wenn die Primärstrahlung eine γ-Strahlung wäre, ihre sekundäre Korpuskularstrahlung ein größeres Durchdringungsvermögen als sie selbst besitzen müßte. Dies wird durch die vorliegenden Messungen auf die direkteste Weise bestätigt. Sie haben nämlich bewiesen, daß 1 m Blei noch etwa 50% der vorhandenen Korpuskularstrahlen hindurchläßt. Wenn man berücksichtigt, daß diese beim Auftreffen auf die Apparatur schon mehr oder weniger von ihrer Energie in der darüberliegenden Materieschicht eingebüßt haben, so muß man schließen, daß ihre mittlere Anfangsreichweite beträchtlich größer ist als 1 m Blei. Das Durchdringungsvermögen der primären

[1]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931.
[2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931.

γ-Strahlung am Beobachtungsort dagegen (als der reziproke Absorptionskoeffizient definiert) ist sicher kleiner als 1 m Blei, da wegen der mangelnden Sättigung mit Sekundärstrahlen, der Absorptionskoeffizient der primären Ultra-γ-Strahlung größer als der beobachtete Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung sein muß[1]) und letzterer bereits größer als $10^{-2}\,\mathrm{cm}_{\mathrm{Pb}}^{-1}$ ist.

Durch etwas genauere Betrachtungen[2]) gelangt man zum Schluß, daß die mittlere Anfangsreichweite der im Beobachtungsort vorhandenen Korpuskularstrahlen größer als 157 cm Blei und zugleich der mittlere Absorptionskoeffizient der sie erzeugenden γ-Strahlen größer als $1{,}8 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}_{\mathrm{Pb}}^{-1}$ sein muß. Das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlung dürfte somit wenigstens dreimal größer als dasjenige der Primärstrahlung ausfallen. Dieser Schluß, der notwendig aus unseren Versuchen folgt, wenn man die γ-Strahlenhypothese annimmt, erscheint recht unwahrscheinlich, da nach der Theorie ein Verhältnis 0,17 (statt 3) zwischen dem Durchdringungsvermögen der Sekundär- und Primärstrahlung zu erwarten wäre (vgl. W. Heisenberg, a. a. O.).

Von unseren Versuchen wird also die Korpuskularhypothese von Bothe und Kolhörster wesentlich gestützt.

Mit dieser Hypothese stehen übrigens alle bisher bekannten Erfahrungstatsachen in Einklang, insbesondere die von Clay[3]), von Clay und Berlage[4]) und von Compton[5]) neuerdings gefundene geographische Abhängigkeit der Ultrastrahlungsintensität, die auf einen Einfluß des erdmagnetischen Feldes auf die Primärstrahlung hinzuweisen scheint[6]). Auch der Gang der Ultrastrahlungsintensität mit der Seehöhe, der neuerdings von Piccard und Cosyns bis zu einer Höhe von 17000 m[7]) und von Regener bis zu einer Höhe von 28000 m[8]) untersucht worden ist, wird leichter durch die Korpuskular- als durch die γ-Strahlenhypothese gedeutet. Nach der γ-Strahlenhypothese wäre nämlich[9]) ein Maximum der beobachteten Intensität (d. h. der Ionisation) zu erwarten, in einem Abstand unter der oberen Grenze der Atmosphäre, der von der Größenordnung des

---

[1]) Vgl. dazu B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931, § 8.
[2]) Vgl. dazu B. Rossi, Ricerca Scientif. **3**, I, Nr. 7—8, 1932.
[3]) J. Clay, Proc. Amsterdam **30**, 1115, 1927.
[4]) J. Clay u. H. P. Berlage, Naturwissensch. **20**, 687, 1932.
[5]) A. H. Compton, Phys. Rev. **41**, 111, 1932; **41**, 681, 1932.
[6]) Vgl. E. Fermi u. B. Rossi, Rend. Lincei (im Erscheinen).
[7]) A. Piccard u. M. Cosyns, C. R. **195**, 604, 1932.
[8]) E. Regener, Naturwissensch. **20**, 695, 1932.
[9]) Vgl. dazu B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931, § 8.

Durchdringungsvermögens der Sekundärstrahlung wäre; bei Annäherung an die Grenze der Atmosphäre sollte dann die Intensität gegen Null streben. Regener dagegen findet bis zu einem Abstand von nur 30 g/cm² unter der oberen Grenze der Atmosphäre eine dauernde Zunahme der Ultrastrahlungsintensität, wenn auch diese Zunahme viel langsamer bei den maximalen Höhen als bei mittleren Höhen erfolgt. Dies ist genau das, was man nach der Korpuskularhypothese erwarten sollte, wenn das Geschwindigkeitsspektrum der einfallenden Korpuskularstrahlung sich nicht bis zu Null erstreckt[1]). [Auch die in den obersten Schichten der Atmosphäre (d. h. im Übergangsgebiet zwischen Vakuum und Luft) erzeugten Sekundärstrahlen müssen allerdings eine Abflachung des Anfangsteils der Absorptionskurve verursachen.] Um den gefundenen Verlauf nach der γ-Strahlenhypothese zu erklären, müßte man dagegen annehmen, entweder (mit Regener), daß die primäre γ-Strahlung beim Auftreffen auf die Atmosphäre schon von sekundären Korpuskularstrahlen begleitet ist (nicht aber in Gleichgewichtszustand!); oder daß eine sehr intensive weiche Komponente der Primärstrahlung vorhanden ist, welche das Maximum der Intensität ganz in die Nähe der oberen Grenze der Atmosphäre verschiebt.

III. Die Sekundärstrahlung der durchdringenden Korpuskularstrahlung.

7. Beim Kongreß für Kernphysik in Rom (Oktober 1931) wurden von Bothe die „Übergangseffekte" der Ultrastrahlung durch die Annahme gedeutet, daß die durchdringenden Korpuskularstrahlen in der Materie eine weichere sekundäre Korpuskularstrahlung erzeugen. Kurz nachher gelang es dem Verfasser nach dem beifolgenden Verfahren, das Vorhandensein dieser Sekundärstrahlung direkt zu beweisen: drei Geiger-Müllersche Zählrohre wurden einander so gegenübergestellt, daß sie von einer und derselben Korpuskel nicht durchsetzt werden konnten; zahlreiche dreifache Koinzidenzen traten jedoch auf, wenn sich eine Bleischicht oberhalb der Zählrohre befand. Diese wurden gedeutet durch das gleichzeitige Auftreffen eines primären und eines dazugehörigen sekundären Teilchens auf die Apparatur, wovon das eine ein Zählrohrpaar, das andere das dritte Zählrohr durchsetzte[2]).

---

[1]) E. Fermi u. B. Rossi, a. a. O.

[2]) Dreifache Koinzidenzen zwischen nicht hintereinander liegenden Zählrohren sind auch von W. Heidecke (Tübinger Dissertation 1931) beobachtet worden; der Verfasser erklärt sie aber nicht durch eine Sekundärstrahlung, sondern durch Streuung der Primärstrahlung. Bei unseren Versuchen können die dreifachen Koinzidenzen durch diese Annahme nicht gedeutet werden.

Dieser Befund wurde durch die von Millikan und Anderson[1]), Skobeltzyn[2]), Blackett und Occhialini[3]) nachträglich veröffentlichten Versuche mit der Wilsonkammer bestätigt, die das häufige Vorkommen von Bahngruppen beweisen. Drei Doppelbahnen und eine Triplettgruppe waren zwar schon früher von Skobeltzyn beobachtet worden[4]); daraus konnte man aber nicht viel Bestimmtes schließen, besonders da in weiteren Berichten über ähnliche Versuche[5]) auf das Wiederauftreten dieser Erscheinung nicht mehr hingewiesen worden war.

Sowohl die dreifachen Koinzidenzen zwischen nicht hintereinanderliegenden Zählrohren, wie auch die mit der Wilsonkammer beobachteten Doppelbahnen könnte man zwar auf andere Weise als durch eine Sekundärstrahlung zur durchdringenden Korpuskularstrahlung zu deuten versuchen. So werden z. B. die Doppelbahnen von Auger und Skobeltzyn[6]) auf zwei aufeinanderfolgende Comptonprozesse, von Millikan und Anderson (a. a. O.) auf die Ausschleuderung zweier Bestandteile eines Kernes durch einen γ-Strahl zurückgeführt; während Bothe[7]) auf die Möglichkeit hinweist, daß die Ultrastrahlung aus „Neutronen" besteht, die beim Zusammenstoß mit den Atomen in ein Elektron und ein Proton aufgespalten werden.

Trifft irgendeine der hier erwähnten Hypothesen zu, dann wird das Primärteilchen (γ-Quant oder Neutron) von unseren Apparaten nicht wahrgenommen, da es kein Ionisierungsvermögen besitzt; *beide* assoziierte Bahnen entstehen gleichzeitig an einer bestimmten Stelle der Materie (oder an zwei benachbarten Stellen nach Auger und Skobeltzyn). Besteht dagegen unsere erste Hypothese zu Recht, dann müßten die beobachteten Doppelbahnen durch *Gabelung* der Bahn der ionisierenden Primärteilchen erzeugt werden.

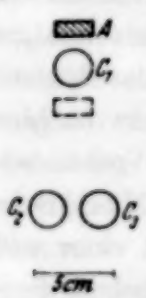


Fig. 4.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, wurde folgendermaßen verfahren. Drei Geiger-Müllersche Zählrohre C_1, C_2, C_3 (2,5 cm Durchmesser, 25 cm lang) wurden nach der Fig. 4 angeordnet und ihre dreifachen Koinzidenzen gezählt, einmal mit einer 1 cm dicken Bleischicht A (2,5 × 30 cm²) ober-

[1]) R. A. Millikan u. C. D. Anderson, Phys. Rev. **40**, 325, 1932.
[2]) D. Skobeltzyn, C. R. **195**, 315, 1932.
[3]) P. M. S. Blackett u. G. Occhialini, Nature **130**, 363, 1932.
[4]) D. Skobeltzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.
[5]) D. Skobeltzyn, C. R. **194**, 118, 1932; L. M. Mott-Smith u. G. B. Locher, Phys. Rev. **38**, 1399, 1931.
[6]) P. Auger u. D. Skobeltzyn, C. R. **189**, 55, 1929.
[7]) W. Bothe, Verhandl. d. D. Phys. Ges. (3) **13**, 6, 1932.

halb C_1, einmal mit derselben Bleischicht unterhalb C_1, und schließlich noch ohne Blei. Werden die Koinzidenzen durch eine Sekundärstrahlung zur durchdringenden Korpuskularstrahlung erzeugt, dann sollten sie sowohl mit dem Blei oberhalb als auch unterhalb des Zählrohres C_1 auftreten; entstehen sie dagegen durch die Wirkung von zwei Sekundärteilchen eines nicht ionisierenden Primärstrahls, dann sollte man die Koinzidenzen nur im ersten Falle beobachten.

Tabelle 3.

	Ohne Blei	Blei oberhalb C_1	Blei unterhalb C_1
Versuchsdauer	50 h 6 m	50 h 14 m	50 h
Beobachtete Koinzidenzen . . .	339	709	511
Koinzidenzen pro Stunde	6,75 ± 0,37	14,1 ± 0,53	10,2 ± 0,45

Das Gesamtergebnis ist in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Das Auflösungsvermögen der Registrieranordnung beträgt etwa $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ sec. Ohne Blei ist die erwartete Häufigkeit der dreifachen zufälligen Koinzidenzen etwa 3 pro Stunde; die Häufigkeit der beobachteten Koinzidenzen dagegen fällt größer aus, was auf die Erzeugung von Sekundärteilchen in den Wänden des obersten Zählrohres zurückgeführt werden kann. Die Häufigkeit der Koinzidenzen ist jedenfalls sicher größer mit dem Blei unterhalb C_1 als ohne Blei; die dreifachen Koinzidenzen werden also, wenigstens zum Teil, durch die im Blei von einer *Korpuskular*strahlung ausgelöste Sekundärstrahlung erzeugt[1]). Der Bleischirm erzeugt immerhin eine bedeutend größere Anzahl von Koinzidenzen, wenn er sich *oberhalb* des Zählrohrs C_1 befindet. Dadurch könnte man z. B. zur Annahme eines Gemisches von Neutronen und ionisierenden Teilchen geführt werden; zurzeit aber erscheint eine derartige Hypothese nicht zwingend, da wahrscheinlich der gefundene Unterschied durch die verschiedenen geometrischen Bedingungen der beiden Versuche erklärt werden kann. Wir werden uns daher im folgenden an die zuerst formulierte Auffassung halten, daß die dreifachen Koinzidenzen das gleichzeitige Auftreffen eines Ultra-Korpuskularstrahls und eines von ihm ausgelösten Sekundärteilchens anzeigen.

8. Das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlung, die die dreifachen Koinzidenzen hervorruft, wurde in Blei in drei verschiedenen Versuchsreihen untersucht, die sich gegenseitig ergänzen und kontrollieren.

[1]) Dieselben Schlüsse haben neuerdings J. C. Street u. T. H. Johnson (Phys. Rev. **42**, 142, 1932) aus ähnlichen Versuchen gezogen; Heidecke dagegen (a. a. O.) findet mit drei Zählrohren so gegenübergestellt, wie in der Fig. 4, und dem Blei dazwischen keine systematischen dreifachen Koinzidenzen.

Die angewandten Versuchsanordnungen sind in den Fig. 5, 6, 7 dargestellt und sollen im folgenden der Reihe nach als Anordnung I, II, III bezeichnet werden.

Mit der Anordnung I wurde die Häufigkeit der dreifachen Koinzidenzen zwischen den Zählrohren C_1, C_2, C_3 (C_1: 5 cm Durchmesser, 15 cm lang; C_2 und C_3: 2,5 cm Durchmesser, 15 cm lang) als Funktion der Dicke der Bleischicht A gemessen, in welcher die Sekundärteilchen entstehen („Streuschicht"). Letztere war 40 × 50 cm² groß, ihre Entfernung von den oberen Zählrohren betrug manchmal 14,6 cm, manchmal 1,2 cm.

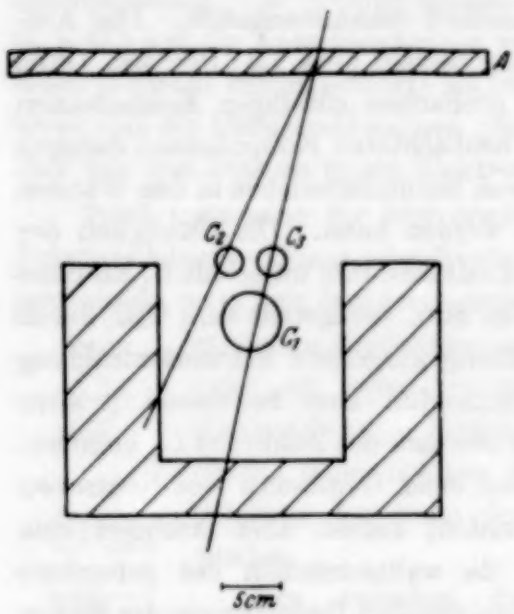


Fig. 5.

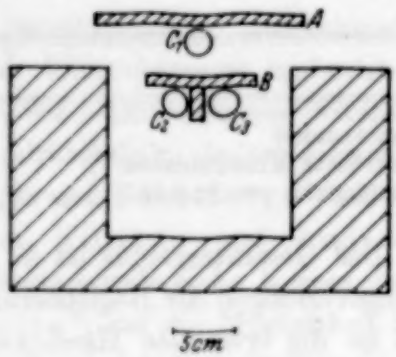


Fig. 6.

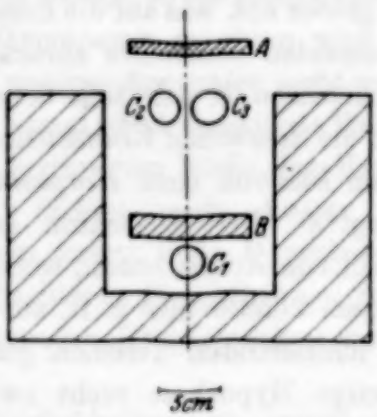


Fig. 7.

Mit den Anordnungen II und III dagegen wurde bei Konstanthalten der Dicke der Streuschicht A die Häufigkeit der Koinzidenzen als Funktion der Dicke einer zweiten Bleischicht B gemessen, die wegen ihrer besonderen Stellung zu einer vernachlässigbaren Anzahl von dreifachen Koinzidenzen Anlaß gibt und im wesentlichen nur eine Absorptionswirkung ausübt (vgl. weiter unten).

Die benutzten Zählrohre hatten 2,5 cm Durchmesser und 25 cm Länge. Bei der Anordnung II war die Streuschicht A 14 × 25 cm², die Absorberschicht B 9 × 26 cm² groß; zwischen C_2 und C_3 befand sich eine 1 cm dicke

Bleischicht. Bei der Anordnung III hatten die Streuschicht A und die Absorberschicht B 10×33 cm². Das Auflösungsvermögen der Registrieranordnung war $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ sec bei den Versuchen mit den Anordnungen I und II; $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ sec bei den Versuchen mit der Anordnung III. Die Anzahl der dreifachen zufälligen Koinzidenzen in Abwesenheit der Bleischirme war: bei der Anordnung I etwa 1 pro Stunde, bei der Anordnung II etwa 2 pro Stunde, bei der Anordnung III etwa 1,5 pro Stunde.

Die gewonnenen Resultate sind in den Tabellen 4 bis 9 zusammengefaßt, wobei die Dicken immer in g/cm² angegeben werden.

Tabelle 4.

Anordnung I. Bleischirm A in 14,6 cm Entfernung.

Schirmdicke in g/cm²	0	2,84	5,85
Versuchsdauer	65 h 6 m	64 h 20 m	78 h 4 m
Beobachtete Koinzidenzen	224	460	692
Koinzidenzen pro Stunde	3,44 ± 0,23	7,15 ± 0,33	8,86 ± 0,34

Schirmdicke in g/cm²	11,7	23,4	46,8
Versuchsdauer	64 h 20 m	67 h 55 m	75 h 17 m
Beobachtete Koinzidenzen	862	951	672
Koinzidenzen pro Stunde	13,39 ± 0,46	14,00 ± 0,45	8,92 ± 0,34

Tabelle 5.

Anordnung I. Bleischirm A in 14,6 cm Entfernung.

Schirmdicke in g/cm²	23,4	35,1	46,8	105,3
Versuchsdauer	85 h 12 m	69 h 7 m	70 h 32 m	73 h 32 m
Beobachtete Koinzidenzen	1101	752	643	467
Koinzidenzen pro Stunde	12,92 ± 0,4	10,87 ± 0,4	9,11 ± 0,36	6,35 ± 0,29

Tabelle 6.

Anordnung I. Bleischirm A in 1,2 cm Entfernung.

Schirmdicke in g/cm²	0	2,84	5,85	11,7
Versuchsdauer	41 h 58 m	41 h 32 m	42 h 40 m	44 h 17 m
Beobachtete Koinzidenzen	110	412	761	1136
Koinzidenzen pro Stunde	2,62 ± 0,25	9,91 ± 0,49	17,83 ± 0,65	25,65 ± 0,76

Schirmdicke in g/cm²	23,4	35,1	46,8	58,5
Versuchsdauer	42 h 57 m	43 h 24 m	42 h 39 m	40 h 35 m
Beobachtete Koinzidenzen	1073	878	749	553
Koinzidenzen pro Stunde	24,97 ± 0,76	20,22 ± 0,7	17,56 ± 0,64	13,62 ± 0,58

Tabelle 7.

Anordnung II. Streuschicht A aus 9,9 g/cm² dickem Blei.

Dicke des Bleiabsorbers B in g/cm²	0	2,84	5,85	11,7	17,55	23,4
Versuchsdauer	23 h 35 m	25 h 18 m	24 h 45 m	26 h 2 m	33 h 47 m	24 h 50 m
Beobachtete Koinzidenzen	854	602	463	376	436	250
Koinzidenzen pro Stunde	36,2 ± 1,2	23,8 ± 1	18,7 ± 0,9	14,4 ± 0,7	12,9 ± 0,6	10 ± 0,6

Tabelle 8.

Anordnung II. Ohne Streuschicht A.

Dicke des Bleiabsorbers B in g/cm²	0	11,7	23,4
Versuchsdauer	19 h 10 m	20 h 22 m	22 h 58 m
Beobachtete Koinzidenzen	94	114	110
Koinzidenzen pro Stunde	4,9 ± 0,5	5,6 ± 0,5	4,8 ± 0,5

Tabelle 9.

Anordnung III. Streuschicht A aus 11,7 g/cm² dickem Blei.

Dicke des Bleiabsorbers B in g/cm²	0		23,4		105,3	
	mit A	ohne A	mit A	ohne A	mit A	ohne A
Versuchsdauer	39 h 42 m	39 h 41 m	50 h 27 m	56 h 22 m	67 h 7 m	70 h 36 m
Beobachtete Koinzidenzen	912	166	645	153	272	127
Koinzidenzen pro Stunde .	23,0 ± 0,76	4,2 ± 0,33	12,8 ± 0,5	2,7 ± 0,22	4,05 ± 0,25	1,8 ± 0,16
Von A erzeugte Koinzidenzen (pro Stunde)	18,8 ± 0,83	—	10,1 ± 0,55	—	2,25 ± 0,3	—

Wie im vorigen Versuch (§ 7) ist die Anzahl der Koinzidenzen, auch ohne Streuschicht, größer als diejenige der zufälligen; die Differenz läßt sich erklären durch die Sekundärstrahlen, die in den Wänden der Zählrohre und in der Panzerung erzeugt werden.

Die mit der Anordnung I ausgeführten Messungen (vgl. Tabellen 4, 5, 6) sind graphisch in der Fig. 8 (Kurven I und II) dargestellt; als Abszisse ist dabei die Dicke der Streuschicht A in g/cm² und in Zentimetern eingetragen, als Ordinate die Anzahl der dreifachen Koinzidenzen pro Stunde.

Mit zunehmender Dicke der Streuschicht nimmt zunächst die Häufigkeit der Koinzidenzen zu, wegen der Zunahme der erzeugten Sekundärteilchen. Bald aber macht sich die Wiederabsorption der Sekundärteilchen in der Streuschicht bemerkbar; die Intensität der austretenden Sekundärstrahlung (und damit die Häufigkeit der dreifachen Koinzidenzen) steigt daher immer langsamer an, geht durch ein Maximum und setzt sich endlich (bei genügend dicken Bleischichten) ins Gleichgewicht mit der Primärstrahlung. Die Stelle des Maximums wird im wesentlichen durch die Härte der Sekundärstrahlung bestimmt. Nun erreichen unsere Kurven das Maximum zwischen 10 und 20 g/cm²; wir schließen daraus, daß das mittlere Durchdringungsvermögen der in Blei erzeugten Sekundärstrahlen von der Größenordnung 10 g/cm² ist.

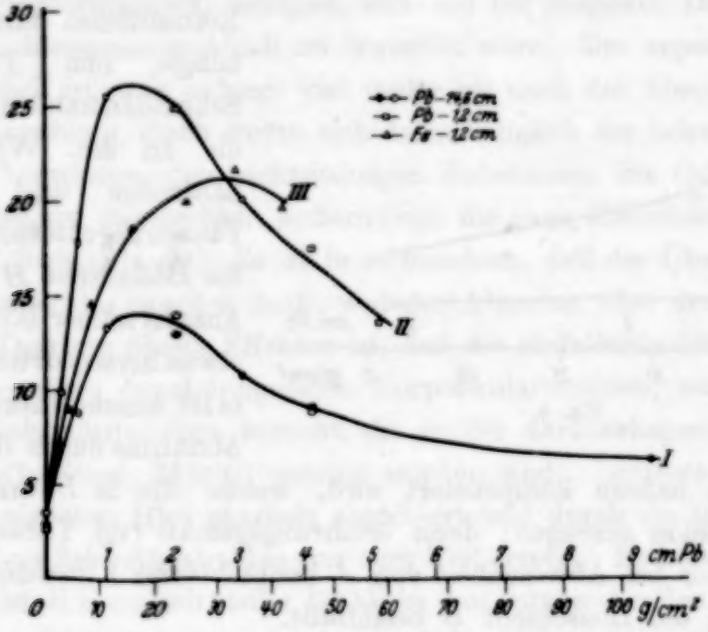


Fig. 8.

Was die Absolutzahl der dreifachen Koinzidenzen betrifft, so beträgt ihr Maximalwert bei den Messungen mit der Bleischicht in 14,6 cm Entfernung etwa 4%, bei den Messungen mit der Bleischicht in 1,2 cm Entfernung etwa 8% der Anzahl der zweifachen Koinzidenzen zwischen C_1 und C_2 (oder C_1 und C_3). Sieht man von der Absolutzahl der Koinzidenzen ab (deren Abhängigkeit von der Lage der Streuschicht A läßt sich leicht durch geometrische Überlegungen deuten), so zeigen die Kurven I und II keinen wesentlich verschiedenen Verlauf, obwohl nach der Auffassung von Heisenberg die scheinbare Härte der Sekundärstrahlung vom Winkel zwischen den beiden Bahnzweigen (und somit vom Abstand des Verzweigungs-

punktes von den Zählrohren) abhängen müßte. Vielleicht aber sind bei unseren Versuchen die geometrischen Bedingungen nicht scharf genug, um diese Abhängigkeit ans Licht zu bringen.

Bei der Anordnung II müssen die in der Bleischicht B entstehenden Sekundärteilchen unter einem großen Winkel zu den entsprechenden Primärbahnen wegfliegen und eine ziemlich dicke Materieschicht durchdringen, um dreifache Koinzidenzen hervorrufen zu können. Da bei so großen Emissionswinkeln die Energie eines Sekundärteilchens wahrscheinlich sehr klein ist[1]), so ist zu erwarten, daß die Anzahl der von der Bleischicht B verursachten dreifachen Koinzidenzen sehr klein ausfällt. Ohne B und A sind nun (wie schon gesagt) die beobachteten dreifachen Koinzidenzen zum Teil zufällige, zum Teil durch Sekundärstrahlen erzeugt, die in den Wänden der Zählrohre und in der Panzerung entstehen. Durch die Bleischicht B dürfte die Anzahl solcher Koinzidenzen etwas herabgedrückt werden; es ist anzunehmen, daß diese Abnahme durch die wenigen Koinzidenzen nahezu kompensiert wird, welche die in B entstehenden Sekundärstrahlen erzeugen; denn erfahrungsgemäß (vgl. Tabelle 8) wird die Anzahl der bei Abwesenheit von A beobachteten Koinzidenzen nicht merklich von der Bleischicht B beeinflußt.

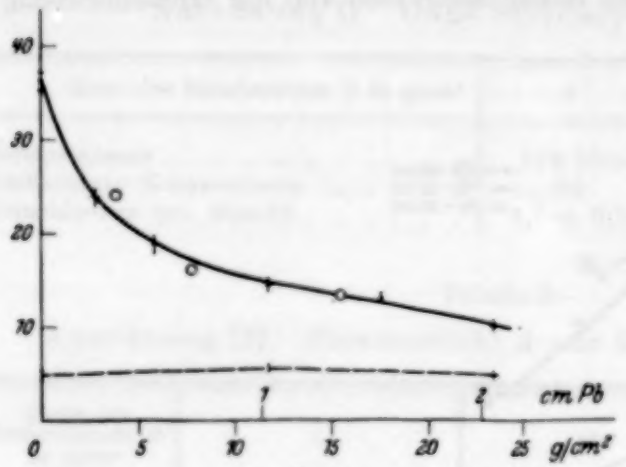


Fig. 9.

Bringt man nun die Streuschicht A oberhalb der Zählrohre an, so wird dadurch die Häufigkeit der schon erwähnten, auch ohne A auftretenden Koinzidenzen (die wir als „Nulleffekt" bezeichnen wollen) nicht wesentlich geändert; dazu werden aber neue Koinzidenzen von den Sekundärteilchen erzeugt, die in A entstehen und die Absorberschicht B zu durchdringen vermögen. Stellt man daher graphisch (Fig. 9, ausgezogene Linie) die Häufigkeit der dreifachen Koinzidenzen als Funktion der Dicke des Absorbers B dar und zieht man davon den Nulleffekt ab (gestrichelte Linie), so bekommt man die Absorptionskurve der aus A austretenden Sekundärstrahlen. Die Kreise geben einige im *Eisen* gemessene Absorptionswerte für die im *Blei*

[1]) Vgl. W. Heisenberg, a. a. O.

erzeugten Sekundärstrahlen wieder. Diese Messungen wurden gleichzeitig mit den eben besprochenen Absorptionsmessungen ausgeführt, indem man die Bleischicht B durch eine Eisenschicht ersetzte; sie sollen weiter unten diskutiert werden.

Aus der Fig. 9 ergibt sich im Einklang zu den mit der Anordnung I gewonnenen Resultaten, daß das mittlere Durchdringungsvermögen der in Blei erzeugten Sekundärstrahlen von der Größenordnung $10\,g/cm^2$ ist.

Kehren wir nun zu den Kurven der Fig. 8 zurück. Ihr Abfall jenseits des Maximums ist durch die Absorption der Primärstrahlung bedingt und sollte daher, wenn die Dicke der Streuschicht A größer ist als das maximale Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen, nach der Schwächungskurve der Primärstrahlung erfolgen, während bei kleineren Dicken von A offenbar ein langsamerer Abfall zu erwarten wäre. Der experimentell gefundene Abfall ist zwar anfangs viel steiler als nach der Absorptionskurve der Primärstrahlung, doch dürfte sich darin lediglich der bekannte „Übergangseffekt" zwischen den leichtatomigen Substanzen des Gebäudedaches und dem Blei der Streuschicht äußern [vgl. die ganz ähnlichen Übergangskurven von Schindler[1])]. Es ist ja zu beachten, daß der Übergangseffekt sich hier bemerkbar machen muß, weil der Absorber über den Zählrohren liegt. Die Deutung dieses Effektes ist, daß die einfallende Strahlung zum Teil aus primären durchdringenden Korpuskularstrahlen, zum Teil aber auch aus Sekundärteilchen besteht, die in der darüberliegenden Materieschicht (Luft, Ziegel, Mörtel) erzeugt worden sind. Letztere werden von einigen Zentimetern Blei gänzlich absorbiert und durch die im Blei selbst neu erzeugten Sekundärstrahlen nur zum Teil ersetzt. Es könnte sein, daß der erste Abfall hier noch steiler ist als in den entsprechenden Kurven von Schindler. Dies wäre so zu deuten, daß der weichere Anteil der Primärstrahlung mehr Sekundärteilchen liefert als der härtere. Diese Deutung wird durch die mit der Anordnung III ausgeführten Messungen bestätigt. Hier ist die Anzahl der vom Absorber B verursachten Koinzidenzen ganz zu vernachlässigen; der Nulleffekt (zufällige Koinzidenzen und solche, die von Sekundärteilchen herrühren, welche nicht in der Streuschicht A entstehen) nimmt daher bei zunehmender Dicke von B deutlich ab. Der wichtigste Unterschied gegenüber der vorigen Versuchsanordnung ist aber folgender. Bei der Anordnung II müssen beide Korpuskel, die eine dreifache Koinzidenz erzeugen (d. h. sowohl das Primär- wie das in A erzeugte

[1]) H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.

Sekundärteilchen), den Absorber B durchdringen; die Abnahme der Koinzidenzen bei zunehmender Absorberdicke ist also, im wesentlichen, durch die Absorption des Sekundärstrahles bedingt. Bei der Anordnung III dagegen hat nur das Primär- bzw. nur das Sekundärteilchen den Absorber zu durchsetzen, je nachdem der Fall der Fig. 10 (a) oder (b) vorliegt. Vom Absorber B werden die Koinzidenzen erster Art nach der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung, die Koinzidenzen zweiter Art dagegen nach der Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlung herabgedrückt. In der Tat (vgl. Tabelle 9) fällt die Häufigkeit der Koinzidenzen (abzüglich des Nulleffektes) in den ersten 23,4 g/cm² Absorberdicke auf etwa die Hälfte ab; was im wesentlichen auf die weitgehende Unterdrückung der Koinzidenzen zweiter Art zurückzuführen ist. Nach 23,4 g/cm² sind fast nur Koinzidenzen erster Art übrig; für die Koinzidenzenabnahme zwischen 23,4 und 105,3 g/cm² dürfte daher hauptsächlich die Absorbierbarkeit der Primärstrahlung verantwortlich sein. Der experimentell gefundene steile Abfall in diesem Gebiet läßt sich wieder durch die Annahme deuten, daß der weichere Anteil der Primärstrahlung mehr Sekundärteilchen erzeugt als der härtere.

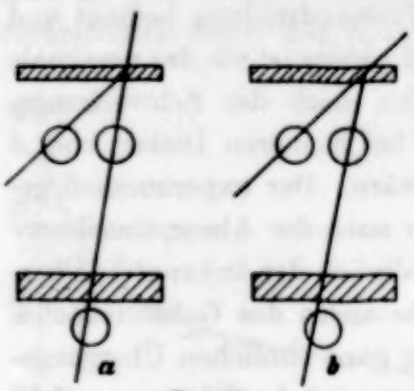


Fig. 10.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß durch die Geometrie der benutzten Anordnungen gewisse Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl bevorzugt werden. Es ist daher möglich, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, daß die Ergebnisse nur für diese Winkel, nicht aber für die gesamte Sekundärstrahlung gelten. Ferner wurde bei der Diskussion die Möglichkeit außer Betracht gelassen, daß mehrere Sekundärstrahlen desselben Primärteilchens zur Wirkung kommen. Den einzigen Hinweis auf solche Vorkommnisse bieten einige der obenerwähnten Wilsonaufnahmen.

9. Mit den Anordnungen I und II wurde auch das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl untersucht.

Mit der Anordnung I wurde die Häufigkeitsänderung der dreifachen Koinzidenzen bei zunehmender Dicke einer Eisenschicht gemessen, die oberhalb der Zählrohre in einer Entfernung von 1,2 cm (wie die Bleischicht in den Messungen der Tabelle 6) aufgestellt wurde. Die gewonnenen Resultate sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt und in der Fig. 8 zum Vergleich mit der entsprechenden Bleikurve II graphisch dargestellt (Kurve III; als Abszisse sind g/cm² der Eisenschicht eingetragen). Daraus würde man

schließen, daß die Sekundärstrahlen des Eisens *durchdringender* und *weniger zahlreich* sind (bei gleicher Masse pro cm^2) als die des Bleies, wie auch (nach Bothe) aus den Übergangskurven Schindlers (a. a. O.) folgt.

Hierbei handelt es sich um die Absorbierbarkeit im Eisen der im Eisen erzeugten Sekundärstrahlen und die Absorbierbarkeit im Blei der im Blei erzeugten Sekundärstrahlen. Um die Absorbierbarkeit der Sekundär-

Tabelle 10.

Anordnung I. Eisenschirm A in 1,2 cm Entfernung.

Schirmdicke in g/cm²	0	1,97	4,2	8,4
Versuchsdauer	43 h 38 m	43 h 43 m	47 h 13 m	44 h 24 m
Beobachtete Koinzidenzen	132	292	425	651
Koinzidenzen pro Stunde	3,02 ± 0,27	6,68 ± 0,39	9,00 ± 0,44	14,66 ± 0,58

Schirmdicke in g/cm²	16,8	25,2	33,6	42
Versuchsdauer	44 h 36 m	42 h 35 m	45 h 37 m	42 h 56 m
Beobachtete Koinzidenzen	834	852	992	848
Koinzidenzen pro Stunde	18,69 ± 0,65	20,00 ± 0,69	21,74 ± 0,68	19,74 ± 0,68

strahlung des Bleies im Eisen und im Blei zu vergleichen, wurden mit der Anordnung II einige Meßreihen mit Absorberschichten B aus Eisen (statt Blei) unter sonst denselben Bedingungen, wie die in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellten Messungen, ausgeführt. Die Resultate sind in den Tabellen 11 und 12 angeführt und in der Fig. 9 mit den Kreisen dargestellt. Hiernach hat die Sekundärstrahlung des Bleies dieselbe Absorbierbarkeit pro Masseneinheit Eisen und Blei.

Tabelle 11.

Anordnung II. Streuschicht A aus 9,9 g/cm² dickem Blei.

Dicke des Eisenabsorbers B in g/cm²	3,89	7,77	15,54
Versuchsdauer	25 h 19 m	23 h 37 m	24 h 15 m
Beobachtete Koinzidenzen	608	376	321
Koinzidenzen pro Stunde	24 ± 1	15,9 ± 0,8	13,2 ± 0,7

Tabelle 12.

Anordnung II. Ohne Streuschicht A.

Dicke des Eisenabsorbers B in g/cm²	7,77	15,4
Versuchsdauer	20 h 33 m	21 h 32 m
Beobachtete Koinzidenzen	84	101
Koinzidenzen pro Stunde	4,1 ± 0,5	4,7 ± 0,5

Endlich wurden mit der Anordnung II die Koinzidenzen abwechselnd ohne Streuschicht und mit Blei-, Eisen- und Aluminiumschichten an der Stelle *A* gezählt, einmal ohne Absorber zwischen den Zählrohren, einmal mit einer Bleischicht von 5,85 g/cm² an der Stelle *B*. Die gewonnenen Resultate sind in den Tabellen 13 und 14 zusammengefaßt. Hier ist kein

Tabelle 13.

Anordnung II. Ohne Absorber *B*.

Streuschicht *A*	0	Pb 3,3 g/cm²	Fe 4,03 g/cm²	Al 5,5 g/cm²
Versuchsdauer	46 h 14 m	42 h 48 m	49 h 58 m	45 h 46 m
Beobachtete Koinzidenzen	261	873	736	555
Koinzidenzen pro Stunde	5,6 ± 0,35	20,4 ± 0,7	14,7 ± 0,55	12,1 ± 0,51
Von *A* erzeugte Koinzidenzen (pro Stunde)	—	14,8 ± 0,78	9,1 ± 0,65	6,5 ± 0,62

Tabelle 14.

Anordnung II. Absorber *B* aus 5,85 g/cm² dickem Blei.

Streuschicht *A*	0	Pb 3,3 g/cm²	Fe 4,03 g/cm²	Al 5,5 g/cm²
Versuchsdauer	45 h 35 m	42 h 14 m	45 h 54 m	42 h 17 m
Beobachtete Koinzidenzen	270	498	437	347
Koinzidenzen pro Stunde	5,9 ± 0,36	11,8 ± 0,53	9,5 ± 0,45	8,2 ± 0,44
Von *A* erzeugte Koinzidenzen (pro Stunde)	—	5,9 ± 0,64	3,6 ± 0,58	2,3 ± 0,57

Unterschied zwischen den Absorbierbarkeiten im Blei der Sekundärstrahlen des Bleies, Eisens, Aluminiums zu beobachten, im Gegensatz zu dem, was man nach den vorigen Resultaten erwarten dürfte. Eine sichere Deutung für diesen Widerspruch steht noch aus, vielleicht spielt dabei die Diffusion der weicheren Sekundärstrahlen in den hochatomigen Substanzen, deren Wirkung verschieden je nach den geometrischen Versuchsbedingungen ausfallen kann, eine gewisse Rolle.

IV. Einfluß der Sekundärstrahlung auf Ultrastrahlungsmessungen.

10. Der Einfluß der Sekundärstrahlung auf die beobachteten Ultrastrahlungserscheinungen wird sehr verschieden ausfallen je nach den angewandten Meßapparaten.

Mit der Ionisationsmethode mißt man einfach die Summe der im Ionisationsgefäß von den Primär- und Sekundärstrahlen erzeugten Ionisation. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsmenge der Sekundärstrahlung

von der Ordnungszahl des absorbierenden Materials macht sich durch die „Übergangseffekte“[1]) bemerkbar.

Mit dem Geiger-Müllerschen Zählrohr mißt man die Gesamtzahl der Primär- plus Sekundärteilchen, die durch das Zählrohr gehen, falls sich darüber keine dicke Materieschicht befindet, so daß praktisch alle beobachteten Sekundärstrahlen in sehr großer Entfernung vom Zählrohr erzeugt werden. Wenn dagegen eine Absorberschicht unweit oberhalb des Zählrohres liegt, dann entziehen sich (wie es von Bothe bemerkt wurde) mehrere Sekundärteilchen der Beobachtung, indem sie das Zählrohr zusammen mit den sie erzeugenden Primärstrahlen durchsetzen.

Bei der Koinzidenzmethode, in Abwesenheit jedes Absorbers, mißt man die Gesamtzahl der Teilchen, die die beiden Zählrohre durchsetzen. Ziemlich kompliziert sind die Verhältnisse, wenn sich eine Absorberschicht unweit oberhalb der Zählrohre (oder dazwischen) befindet. Hier kann man offenbar die Zahl der beobachteten Koinzidenzen gewinnen, indem man von der Gesamtzahl der Primär- und Sekundärteilchen, die die beiden Zählrohre durchsetzen, die Anzahl solcher Strahlen abzieht, die im Absorber ein Sekundärteilchen erzeugen, welches gleichfalls beide Zählrohre durchsetzt, so daß der Primär- und der Sekundärstrahl zusammen als ein einziger Strahl gezählt werden (Fig. 11a), und andererseits die Anzahl der Strahlen hinzufügt, die *nur ein* Zählrohr durchsetzen und im Absorber ein Sekundärteilchen erzeugen, welches durch das andere Zählrohr geht (Fig. 11b).

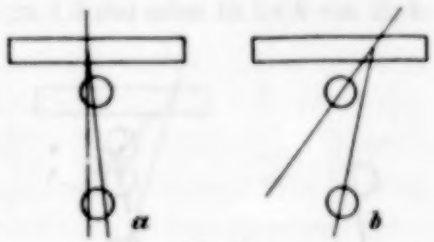


Fig. 11.

Wenn der Absorber sich zwischen den Zählrohren befindet, können die im Absorber entstehenden Sekundärstrahlen nicht beide Zählrohre durchsetzen. Wenn außerdem der Absorber dicht oberhalb des unteren Zählrohres liegt und seine Breite den Durchmesser dieses Zählrohres nicht übertrifft, so ist auch praktisch die Zahl der Koinzidenzen zu vernachlässigen, die beim Durchgang des Primärteilchens durch das obere allein und eines im Absorber erzeugten Sekundärteilchens durch das untere Zählrohr auftreten (Fig. 12a), so daß die Zahl der Koinzidenzen (wie in Abwesenheit des Absorbers) im großen und ganzen die Zahl der primären und sekundären Teilchen wiedergibt, welche beide Zählrohre durchsetzen.

[1]) Vgl. z. B. H. Schindler, a. a. O.

Dies ist nicht mehr der Fall, wenn der Absorber breiter als das untere Zählrohr ist (Fig. 12b), wie der folgende Versuch beweist.

Mit der in Fig. 13 dargestellten Anordnung (C_1 und C_2 sind zwei Geiger-Müllersche Zählrohre von 2,5 cm Durchmesser, 25 cm Länge) wurden die Koinzidenzen gezählt einmal mit einer 10 cm breiten, einmal mit einer nur 2,5 cm breiten Bleischicht zwischen den Zählrohren: in beiden Fällen war die Dicke der Bleischicht 23,4 g/cm², und ihre Entfernung vom unteren Zählrohr betrug 1 cm. Im ersten Falle wurden in 42 Stunden 34 Minuten 6098 systematische Koinzidenzen gezählt: im zweiten Falle in derselben Zeit nur 5640. Bei der angewandten Anordnung werden also $(7{,}5 \pm 2)\%$ der mit dem breiten Absorber beobachteten Koinzidenzen durch die im Blei ausgelösten Sekundärstrahlen erzeugt.

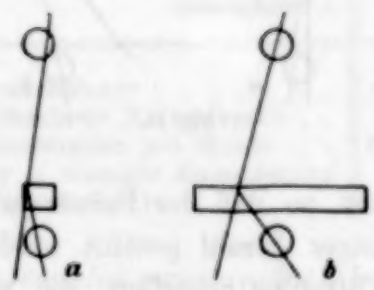


Fig. 12.

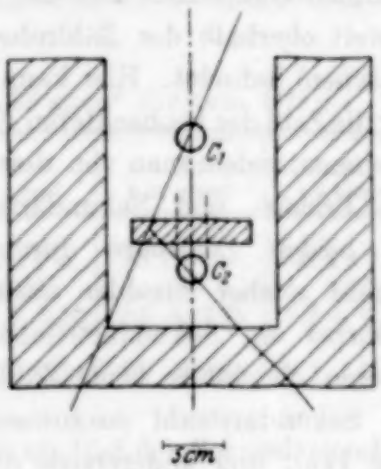


Fig. 13.

Noch größer fällt die Zahl der Sekundärkoinzidenzen aus, wenn der Absorber sich oberhalb der beiden Zählrohre befindet. Mit der eben beschriebenen Anordnung wurden nämlich $(10 \pm 1)\%$ mehr Koinzidenzen mit einer 23,4 g/cm² dicken, 40×100 cm² großen Bleischicht oberhalb der Zählrohre (in 5,8 cm Entfernung von C_1) als mit der schon angewandten 23,4 g/cm² dicken, 10×30 cm² großen Bleischicht dazwischen gezählt. (Bei diesem Vergleich war die Strahlung durch eine 8 cm dicke, 20 cm breite und 150 cm lange Bleischicht vorgefiltert, die sich oberhalb des Panzers in einer Entfernung von 14 cm vom oberen Zählrohr befand.) Dieses Ergebnis läßt sich zwanglos durch die Überlegung deuten, daß die im oberen Absorber erzeugten Sekundärstrahlen auf dreierlei Weisen zusätzliche Koinzidenzen erzeugen können, wie in der Fig. 14 gezeigt wird. Für die

im unteren Absorber erzeugten Sekundärstrahlen gibt es dagegen nur die in der Fig. 12b dargestellte Möglichkeit.

In etwas schwächerem Grade [$(4 \pm 1)\%$] hatte sich die jetzt gefundene Differenz schon bei früheren ähnlichen Messungen des Verfassers gezeigt. Damals lag es nahe, sie auf die Wirkung einer schwachen Ultra-γ-Strahlung zurückzuführen, obwohl auch die Möglichkeit ausdrücklich besprochen wurde, sie durch eine Sekundärstrahlung der durchdringenden Korpuskularstrahlung zu erklären. Es leuchtet nun ein, daß eben diese letzte Erklärung zu Recht besteht.

Einige weitere Versuche zeigten ebenfalls den bedeutenden Einfluß, welchen die im Absorber oder in der Panzerung erzeugten Sekundärstrahlen auf die Häufigkeit der zweifachen Koinzidenzen ausüben können:

a) Mit der in Fig. 5 dargestellten Anordnung wurden die zweifachen Koinzidenzen zwischen dem unteren und einem der oberen Zählrohre gezählt, mit Bleischichten verschiedener Dicke in 1,2 cm oder in 14,6 cm Ent-

Fig. 14.

fernung von den oberen Zählrohren. Bei zunehmender Dicke des Absorbers beobachtet man zunächst in beiden Fällen eine *Zunahme* statt eine Abnahme der Koinzidenzen, da die Absorption der einfallenden Strahlen durch die Wirkung der im Absorber erzeugten Sekundärstrahlen überkompensiert wird, ebenso wie in den entsprechenden Übergangskurven von Schindler (a. a. O.).

b) Mit der in Fig. 6 dargestellten Anordnung wurden nach Entfernung des Zählrohres C_1 und des Absorbers B die Koinzidenzen zwischen C_2 und C_3 einmal in Abwesenheit der Streuschicht A, einmal mit einer 9,9 g/cm^2 dicken Bleischicht an der Stelle A gezählt. Im ersten Falle ergaben sich 60 ± 3 Koinzidenzen pro Stunde, im zweiten Falle 129 ± 5. Mit der Bleischicht über den Zählrohren übertrifft also die Anzahl der Koinzidenzen, die beim Durchgang des Primärteilchens durch das eine Zählrohr und eines im Blei erzeugten Sekundärteilchens durch das andere Zählrohr stattfinden, die Anzahl der Koinzidenzen, die vom Durchgang einer und derselben Korpuskel durch die beiden Zählrohre erzeugt werden.

c) Mit der in Fig. 13 dargestellten Anordnung wurde die „Absorptionskurve der Korpuskularstrahlung" zwischen 0 und 6 cm Blei aufgenommen durch Zählung der Koinzidenzen, die mit Bleischichten verschiedener Dicke zwischen den Zählrohren auftreten. Die einfallende Strahlung war dabei durch 8 cm Blei vorgefiltert. Die gewonnenen Resultate sind aus der Fig. 15 ersichtlich, wo die Häufigkeit der systematischen Koinzidenzen als Funktion der Absorberdicke aufgetragen ist. Der anomal steile Abfall der Kurve in den ersten Zentimetern zeigt, daß am Anfang die Häufigkeit der Koinzidenzen stärker als die Anzahl der primären Korpuskularstrahlen herabgedrückt wird. Obwohl die Dicke des Bleifilters genügt, um das für das Blei charakteristische Gleichgewicht zwischen Primär- und Sekundärstrahlung herzustellen, findet hier also eine dem „Übergangseffekt" ähnliche

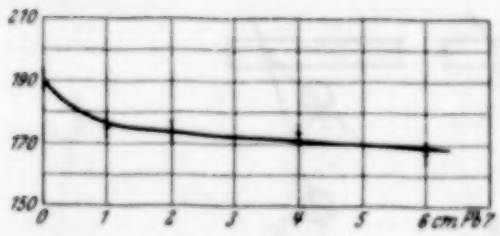


Fig. 15.

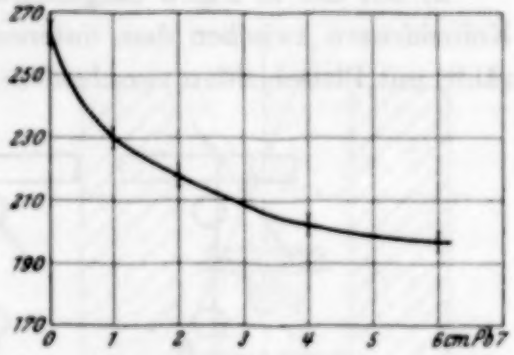


Fig. 16.

Erscheinung statt, die auf der verschiedenen Wirkung der über den Zählrohren bzw. zwischen denselben erzeugten Sekundärstrahlen zurückzuführen ist (vgl. oben). Diese Erscheinung hatte sich schon bei den im zweiten Abschnitt besprochenen Absorptionsmessungen bemerkbar gemacht; hierbei sei wieder darauf hingewiesen, daß die Anomalie nur für die ersten Zentimeter des Absorbers auftritt, so daß die aus den Absorptionsmessungen gezogenen Schlüsse dadurch keinesfalls berührt werden.

11. Mit derselben Anordnung (Fig. 13) wurde nach Abheben des oberen Bleifilters auch die Absorptionskurve der *ungefilterten* Korpuskularstrahlung aufgenommen. Fig. 16 stellt die unmittelbaren Versuchsresultate dar (Abszisse: Dicke der zwischen den Zählrohren liegenden Bleischicht in Zentimeter; Ordinate: Anzahl der systematischen Koinzidenzen pro Stunde). Hieran ist noch eine Korrektion anzubringen, wegen der Koinzidenzen, welche beim Durchgang eines Primärstrahls durch das obere und eines im Absorber erzeugten Sekundärstrahles durch das untere Zählrohr entstehen (der Absorber war nämlich 10 cm breit). Die ungefähre Größe dieser

Korrektion kann aus einem schon besprochenen Versuch (vgl. § 10) entnommen werden; die korrigierte Anzahl von Koinzidenzen stellt dann nach dem oben Gesagten die Anzahl der ankommenden Primär- und Sekundärteilchen dar, die die dazwischenliegende Bleischicht durchdringen können. Der steile Abfall in den ersten Zentimetern Blei ist offenbar auf die Absorption der Sekundärstrahlung zurückzuführen, welche mit den primären Korpuskularstrahlen in Gleichgewicht steht. Daraus kann man abschätzen, daß etwa ein Viertel der von den Medien niedriger Ordnungszahl (welche über der Zählanordnung liegen) ankommenden Korpuskularstrahlen sekundären Ursprungs ist, was gut mit den Heisenbergschen Rechnungen übereinstimmt (a. a. O.). Die Übergangskurven von Schindler (a. a. O.) scheinen einen etwas höheren Prozentsatz von Sekundärstrahlen zu zeigen; dieser Unterschied ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Sekundärstrahlen ein größeres Ionisierungsvermögen als die Primärstrahlen besitzen. (Bei Schindler wird nämlich die *Ionisation*, bei uns die *Anzahl* der Teilchen gemessen.)

Der Anteil an Sekundärteilchen ist allerdings stark von der Beobachtungsrichtung abhängig, wie aus einem früheren Versuch des Verfassers hervorgeht, welcher gezeigt hat, daß die Korpuskularstrahlung weicher unter einem Zenitalwinkel von 60° als in vertikaler Richtung erscheint[1]). Dies wurde neuerdings durch die folgende Absorptionsmessung nachgeprüft. Zwei Geiger-Müllersche Zählrohre von 2,5 cm Durchmesser, 25 cm lang, wurden nebeneinander in einer Horizontalebene aufgestellt; der gegenseitige Abstand (von Achse zu Achse gemessen) betrug 8,4 cm, so daß die maximale Neigung zur Horizontalebene der Korpuskularbahnen, die die Koinzidenzen hervorrufen konnten, etwa 17° war. Die Koinzidenzen wurden abwechselnd ohne Absorber und mit 5 cm Blei zwischen den Zählrohren gezählt. Ohne Absorber wurden 20,7 systematische Koinzidenzen pro Stunde gezählt, mit 5 cm Blei zwischen den Zählrohren nur 7,65 pro Stunde. Die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung in 5 cm Blei ergibt sich daraus (unter Berücksichtigung der statistischen Schwankungen) zu $(63 \pm 4{,}8)\,\%$. Die Größe der Absorbierbarkeit zeigt ganz eindeutig, daß bei sehr schiefen Einfallswinkeln der Hauptteil der Korpuskularstrahlung aus Sekundärstrahlen besteht.

Zusammenfassung.

Die Absorbierbarkeit der durchdringenden Korpuskularstrahlung wurde mit der Koinzidenzmethode bis zu einer Absorberdicke von 101 cm Blei

[1]) B. Rossi, Nature **128**, 408, 1931.

untersucht. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmt diese Absorbierbarkeit mit der von anderer Seite gemessenen Absorbierbarkeit der gesamten Ultrastrahlung überein. Dies ist, was man erwarten muß, wenn die primäre Ultrastrahlung selbst eine Korpuskularstrahlung ist; das Versuchsergebnis wäre dagegen sehr schwer zu erklären, wenn man die Primärstrahlung als eine Ultra-γ-Strahlung ansehen wollte.

Das Entstehen von Sekundärteilchen in der von den Ultrakorpuskularstrahlen durchstrahlten Materie wurde direkt nachgewiesen; das mittlere Durchdringungsvermögen dieser Sekundärteilchen ergab sich von der Größenordnung eines Zentimeters Blei.

Aufschlüsse über die relative Anzahl der in Stoffen verschiedener Ordnungszahl erzeugten Sekundärstrahlen, wie auch über die Beteiligung der verschiedenen Komponenten der Primärstrahlung an der Sekundäremission wurden erhalten. Der Einfluß der Sekundärstrahlung auf verschiedene Versuche, insbesondere auf Absorptionsmessungen an der Ultrakorpuskularstrahlung, wurde untersucht.

Der ungefähre Prozentsatz von Sekundärstrahlen in der ankommenden Korpuskularstrahlung bei nahezu vertikaler Einfallsrichtung wurde bestimmt, und es wurde bewiesen, daß dieser Prozentsatz mit zunehmendem Einfallswinkel stark zunimmt.

Die vorliegenden Versuche wurden mit vom „Consiglio Nazionale delle Ricerche“ gewährten Mitteln durchgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Bothe, Herrn Prof. W. Heisenberg und Herrn Prof. E. Fermi für mehrfache, anregende Diskussionen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Firenze, Arcetri, November 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Spektroskopische Vorgänge in Explosionszonen von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen.

Von **F. J. Lauer** in Bonn.

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Zur Untersuchung gelangen stehende Explosionen von Methan-Sauerstoff und vergleichsweise die von Acetylen- bzw. Benzoldampf-Sauerstoff. Die einzelnen Zonen bei der Verbrennung werden spektrographisch festgehalten. In der aktiven Explosionszone von Methan wird die CH-Bande bei 3143 Å gefunden, die bisher in Flammen und Explosionszonen nicht identifiziert ist. Die Bande, die von Takeo Hori im Bogen zwischen Kohle- und Wolframelektroden in Wasserstoffatmosphäre erhalten und ausgemessen ist, wird weiterhin in den aktiven Explosionszonen von Sauerstoff mit Leuchtgas und besonders gut mit Acetylen gefunden. Außer den bekannten OH-, CH- und C_2-Spektra wird in der aktiven Explosionszone des Methans eine weitere Kohlenwasserstoffbande CH_x bei 3672 Å gefunden und ihre Zuordnung diskutiert. Ein Reaktionsschema der CH_4—O_2-Explosion wird an Hand spektroskopischer Befunde aufzustellen versucht.

Es erscheint nützlich, den Vorgang bei der Explosion von Grubengas auch spektroskopisch zu untersuchen. Da hierfür nur ultrarote Bandenmessungen von Bailey[1]) vorliegen, interessiert der sichtbare und ultraviolette Spektralbereich zwischen 6200 und 2200 Å, zumal in diesem Wellengebiet eine bevorzugte Emission der Kohlenwasserstoffe auftritt.

Die Kenntnisse über die Vorgänge beim Abbau verbrennender Kohlenwasserstoffe rühren meist her aus analytisch-chemischen Untersuchungen, die sowohl qualitativ als quantitativ an Flammengasen vorgenommen wurden. Die zuerst angewendeten Methoden bei der chemischen Untersuchung wurden bis zu einem hohen Grad von Feinheit gebracht, der jedoch keine Zwischenstufen der Reaktionsvorgänge sicherstellte. Teclu[2]) förderte die Flammenforschung durch seinen Kunstgriff, den Innen- und Außenkegel der Bunsenflamme zu trennen und so die Flamme zu spalten. Seine Methode wurde durch Smithells und Ingle[3]) auf andere Flammen angewendet, auch auf die Methanflamme.

---

[1]) C. R. Bailey, Trans. Faraday Soc. **25**, 32—36, 1929.
[2]) N. Teclu, Journ. f. prakt. Chem. **44**, 246—255, 1891.
[3]) A. Smithells u. H. Ingle, Journ. Chem. Soc. **61**, 204—216, 1892.

Haber[1]), Hiller[2]), Reis[3]) und ihre Mitarbeiter haben zahlreiche Flammenspaltungen vorgenommen und, wie Smithells und Ingle, Untersuchungen angestellt über die Zusammensetzung und Reaktionsbeziehungen der Flammengase.

Die chemische Zuordnung von Spektren zu Molekülen bei Flammenvorgängen wurde weitgehend durch Reis[3]), Haber und Bonhoeffer[4]) gefördert.

In der vorliegenden Arbeit sollen Beziehungen zwischen den Bandenspektra, ihren Trägern und den chemischen Vorgängen bei der Explosion und Verbrennung von Methan zum Gegenstand der Untersuchung dienen. Nebenher wird das Verhalten einiger Kohlenwasserstoffe untersucht, das für die Hauptuntersuchung von Interesse ist.

Zur Untersuchung der spektralen Vorgänge in Explosionszonen wurde in bekannter Weise eine stehende Explosion gewählt.

Brenngas und Sauerstoff bzw. Luft wurden getrennt aus Gasometern oder Stahlflaschen entnommen und erst kurz vor der Verbrennungsfläche gemischt. Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte durch zwei feine Nadelventile oder durch Hochdruck-Reduzierventile entsprechend hohen oder niederen Drucken, unter denen die Gase in die Brennfläche gedrückt wurden. Dem Druck entsprechend mußten verschiedene Flammenspalter benutzt werden, ohne daß der Spaltzylinder eine andere Form und Größe erhielt. Bei niederen Gasdrucken bis zu 200 mm Wassersäule strömte eine bestimmte Menge des brennbaren Gases und der Luft durch je ein Nadelventil in ein Mischrohr und dann zum Flammenspalter. Zwischen beiden war als Rückschlagsicherung ein dünnwandiges Glasrohr eingesetzt, das feinmaschige Drahtnetze enthielt. Im Flammenspalter, ich nenne ihn Niederdruckspalter im Gegensatz zu dem von mir später benutzten Hochdruckspalter, befand sich eine Metalldrahtkühlung, wie sie im Mekerbrenner zum Schutze für zurückschlagende Flammen dient. Die Ausströmungsdüse des Niederdruckspalters war aus Porzellan.

Als Spaltzylinder wurde eine Röhre aus durchsichtigem Quarz benutzt. Vorversuche ließen folgende Dimensionen als zweckmäßig wählen: Rohrlänge 47 cm, innerer Durchmesser 2 cm, Wandstärke 2 mm. Die auf 1,8 cm verjüngte Ausströmungsöffnung lag 17 cm oberhalb einer Rohreinschnürung, deren innerer Durchmesser 1,2 cm betrug. Die Zylinderlänge konnte in

---

[1]) F. Haber, ZS. f. phys. Chem. **68**, 726—752, 1910.
[2]) F. Hiller, ebenda **81**, 591—625, 1913.
[3]) A. Reis, ebenda **88**, 513—568, 1914.
[4]) K. F. Bonhoeffer u. F. Haber, ebenda **137**, 263—288, 1928.

bezug auf die Ausströmungsdüse variiert werden. Die Einschnürung diente oft zum Fixieren der Explosionszone geringerer Temperatur. Auf diese Weise boten die Variation der Zylinderlänge und die Möglichkeit, die Explosionszonen an verschiedenen Stellen im Spaltrohr brennen zu lassen, Gelegenheit verschiedene spektroskopische Anregungsstufen herzustellen.

Der Hochdruckspalter wurde benutzt bei Gasdrucken oberhalb 200 mm Wassersäule und stets bei Verbrennungen mit reinem Sauerstoff. Er kam, außer aus Sicherheitsgründen, hauptsächlich zur Anwendung, weil mit ihm größere Anregungsenergien erzielt wurden. Dadurch reduzierten sich die Belichtungszeiten für die spektroskopischen Aufnahmen zugleich um mehr als 50%. Der Hochdruckspalter war nach Art eines Schweißbrenners gebaut. Brenngas und Sauerstoff wurden ihm getrennt zugeführt. Der Sauerstoff strömte durch eine feine Saugdüse in einen kurzen Mischraum von 18 cm Länge. Das Brenngas wurde vom Sauerstoff seitlich der Saugdüse in den Mischraum mitgerissen. Das Explosivgemisch strömte dann durch eine Porzellan- oder Rotgußdüse in den Spaltzylinder. Kurz vor dem Hochdruckspalter befand sich in jeder Schlauchleitung eine Rückschlagsicherung, wie beim Niederdruckspalter angegeben.

Der Innenkegel kam im Spaltzylinder sowohl auf der Einschnürung sitzend als auf der Rotgußdüse brennend zur Untersuchung. Partien der einzelnen Verbrennungszonen wurden auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Innenkegel und Zwischengas wurden oft bei Gebrauch einer Hartmannschen Blende gleichzeitig aufgenommen.

Je energiereicher die Emission werden sollte, um so mehr wurden Innenkegel und Außenkegel voneinander getrennt. Dies ließ sich erreichen einerseits dadurch, daß die volle Länge des Spaltzylinders benutzt wurde, andererseits durch die Maßnahme, den Innenkegel bis zur Rotgußdüse herabzuzwingen. In allen Fällen registrierten geeichte Strömungsmanometer den Druck der strömenden Gase. Die verbrauchte Gasmenge konnte durch die geeichten Manometer oder durch Gasometer bestimmt werden. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß ein Trocknen der Gase auf das spektroskopische Bild nicht von Einfluß war, da immer wieder Wasserdampf als Verbrennungsprodukt auftritt. Zur Aufnahme der Spektra diente ein Quarzprismenspektrograph.

Zur Untersuchung kamen in erster Linie Methan und Erdgas. Nebenher dienten zum Zwecke des Vergleichs und der Variation noch Leuchtgas, Wasserstoff, Acetylen und Benzoldampf.

Mit allen Gasen wurden Verbrennungen sowohl mit Luft als mit Sauerstoff vorgenommen, um den Einfluß von Stickstoff und den Beimengungen

der in der Luft enthaltenen Gase in bezug auf das spektroskopische Bandenbild festzustellen. Vorweggenommen sei, daß allgemein durch die Reaktionswärme der chemischen Prozesse in allen Explosionszonen, außer der des Acetylens, die Anregungsenergien für Stickstoff und stickstoffhaltige Verbindungen nicht geliefert wurden.

Für die Untersuchungen der Explosionszonen des Methans kamen Gase verschiedener Herkunft in Anwendung. Einerseits wurde Methan benutzt, das in Stahlflaschen geliefert, folgende Zusammensetzung hatte:

CH_4: 88,75%	O_2: 0,20%
N_2: 6,00%	C_mH_n: nicht nachweisbar
H_2: 4,85%	CO_2: „ „
CO: 0,20%	

Andererseits wurde Methan dargestellt aus Aluminiumcarbid und Wasser. Das reine Methan wurde in Gasometer und von dort in den Flammenspalter geleitet.

Endlich wurde noch natürliches Erdgas benutzt, das direkt an der Sonde der Erdgasquelle von Ascheberg entnommen und in Stahlflaschen abgefüllt war[1]).

Leuchtgas-Luftflammen in gespaltener und ungespaltener Form dienten zu allgemein orientierenden Vorversuchen.

Das Leuchtgas war ein Mischgas von folgender Zusammensetzung:

H_2: 50,0%	C_nH_m: 2,8%
CH_4: 23,8%	CO_2: 3,6%
CO: 17,6%	N_2: 2,2%

Das zur Untersuchung benutzte Acetylen enthielt neben 99% Acetylen nur geringe Beimengungen von Stickstoff und Sauerstoff.

Der Benzoldampf wurde gewonnen durch starkes Verdampfen von reinstem Benzol. Der Benzoldampf gelangte durch die Saugkraft des Sauerstoffstroms in den Hochdruckspalter.

Der aus Stahlflaschen entnommene Sauerstoff enthielt durchschnittlich: 99,5% O_2 und 0,5% N_2.

Aus zahlreichen Aufnahmen der gespaltenen Methan-Sauerstoff- und Methan-Luftflammen unter verschiedenen Bedingungen, bei denen sowohl Brenngas- als auch Sauerstoffüberschuß vorliegen durfte, soll ein typisches Spektrum besprochen werden, das am deutlichsten den Charakter der aktiven Methanexplosionszone darstellt und dessen Banden in Tabelle 1 angeführt sind.

[1]) Das Erdgas wurde von Herrn Geheimrat Professor Dr. Schenck in Münster liebenswürdigerweise für die Untersuchung bereitgestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Im folgenden seien einige Daten der Aufnahme wiedergegeben:

Hochdruckspalter, Expositionszeit	1 Stunde
Frischgase: Methan-Sauerstoff, relativer Strömungsdruck von O_2	180 mm Hg,
Absoluter Düsendruck beider Gase	270 mm Hg,
CH_4-Konsum	68 l/Std.
O_2-Konsum	53,5 l/Std.
Temperatur des Innenkegels	$\sim$ 1820° C,
Temperatur des Außenkegels	$\sim$ 1260° C,
Explosionsgeschwindigkeit	4,5 m/sec

Die Temperatur wurde auf pyrometrischem Wege ermittelt. Die Explosionsgeschwindigkeit konnte dynamisch gemessen werden durch Photographieren des Kegels.

Die Spaltung kann im Hochdruckspalter innerhalb der Explosionsgrenzen für beliebige Gasdrucke und Gasmischungen durchgeführt werden, sowohl bei Methan- als auch Sauerstoffüberschuß. Bei Sauerstoffüberschuß verschwindet stets der Außenkegel, da die gesamte Verbrennung im Spaltrohr vor sich geht. Für die vorliegende Untersuchung interessierte die Verbrennung bei Methanüberschuß, weil die einzelnen Zonen des Verbrennungsvorganges gesondert beobachtet werden sollten.

Im Innenkegel einer Methan-Sauerstoff-Flamme tritt eine plötzliche, explosive Reaktionsfolge der Frischgase auf. Diesem Umstand verdankt die aktive Explosionszone die stärkste Bandenemission aller Zonen. Nicht nur die hohe Temperatur der Reaktionszone ist für die Emission verantwortlich zu machen, da sie kaum von der des benachbarten Zwischengases verschieden ist, sondern hauptsächlich die chemische Reaktionsfolge, die ihrerseits primär die Temperatur bedingt.

Tabelle 1.

Aufnahme Nr.:	35	36	65
Düsendruck:	150	150	270
Zeit:	60'	120'	60'
2811 Å	—	OH	OH
3064	OH	OH	OH
3143	CH	CH	CH
3428	—	OH	OH
3471	—	OH	OH
3627	CH_x	CH_x	CH_x
3900	CH	CH	CH
4300	CH	CH	CH
4737	CC	CC	CC
5165	CC	CC	CC
5635	CC	CC	CC

In Tabelle 1 sind einige Emissionsspektra der aktiven Explosionszone von Methan-Sauerstoff aufgezeichnet. Die Wellenlängen sind in

Ångströmeinheiten angegeben, der absolute Düsendruck in Millimeter Hg-Säule und die Expositionszeit in Minuten gegeben.

Wie das Spektrum zeigt, liegen in der Explosionszone nur solche Emissionsträger vor, die chemische Radikale und schnell vergängliche Zwischenprodukte darstellen. Hierbei bleibt die Frage nach der Existenzmöglichkeit anderer Verbindungen in der Explosionszone völlig offengelassen, wie immer bei jeder Spektralanalyse, die nur mit Bestimmtheit sagen kann, daß Stoffe vorhanden, aber selten, daß sie abwesend sind. Das gilt für alle drei Zonen der untersuchten Flammen. Von den in Tabelle 1 genannten Banden werden CH (4300) und OH (3064) am kräftigsten und zuerst emittiert; dann erscheinen nacheinander CC (4737), CC (5165), CH (3900), OH (2811), CC (5635), CH (3143), CH_x (3627) und endlich OH (3428), OH (3471).

Durch schnelleres Reagierenlassen der Frischgase bei Druckerhöhung kürzt sich die Belichtungszeit ab.

Die Banden CH (3143) und CH_x (3627) sind von besonderem Interesse.

Schon in der aktiven Explosionszone von Leuchtgas-Sauerstoff, später in der von Methan-Sauerstoff fiel die Intensität einer vermeintlichen Linie im OH-Spektrum bei 3064 Å auf, die in der Leuchtgas-Luftflamme nicht bemerkt wurde. Nach genauerer Beobachtung konnte eine Bande festgestellt werden, die sich mit der von Takeo Hori[1]) analysierten CH-Bande bei 3143 Å identifizieren ließ. Wie weitere Untersuchungen ergaben, trat die CH-Bande besonders stark im Acetylen-Sauerstoffgebläse auf, während die beiden CH-Banden bei 3900 Å und 4300 Å ein weniger scharfes Aussehen erhielten. Ferner wurde die CH-Bande bei 3143 Å im Innenkegel der Gebläse von Sauerstoff mit Leuchtgas, Methan oder Erdgas gefunden. Dem intensiven Auftreten nach im Acetylengebläse entspricht die CH-Bande bei 3143 Å einem hohen Energiezustand des Methins.

Die mit CH_x bezeichnete Bande findet sich nach einstündiger Exposition in energiereichen Explosionszonen des Methans, Erd- oder Leuchtgases. Die Bande weist äußerlich einen der CH-Bande bei 3900 Å fast analogen Bau auf. Die Explosionszone des Methans hat die Bande CH_x besonders stark emittiert, außerdem noch zwei verwaschene Banden.

Eder[2]) fand diese Bande im Leuchtgas-Luftgebläse nach vier- bis fünfstündiger Belichtung und ordnete sie dem Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe zu. Während er die später analysierte CH-Bande bei 3900 Å die η-Bande verbrennender Kohlenwasserstoffe nannte, bezeichnete

[1]) Takeo Hori, ZS. f. Phys. **59**, 91—101, 1930.

[2]) J. M. Eder, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903.

er die schweranregbare Bande CH_x bei 3627 Å als ϑ-Bande. Das so späte Erscheinen der ϑ-Bande im spektroskopischen Bild scheint seinen Grund in der geringen Konzentration des Bandenträgers zu haben. Außer in Flammen wurde die Bande bei 3627 Å im Flüssigkeitsbogen gefunden, wie H. Konen[1]) beschreibt, weiter im Kohlebogen in Wasserstoffatmosphäre. Die Energie der Bogenentladung wirkt günstig auf die Emission des Bandenträgers, somit tritt Bande CH_x ziemlich kräftig auf. Merkwürdigerweise zeigt sich im Acetylen-Sauerstoffgebläse keine Emission der Bande CH_x, trotzdem man darin die schweranregbare Bande erwarten sollte. Die Energien im Acetylen-Sauerstoffgebläse sind bedeutend größer als die der Methanexplosionszone. Dementsprechend verstärkt sich die Emission der höher anregbaren CH-Bande bei 3143 Å, während die niedriger anregbaren CH-Banden bei 3900 und 4300 Å an Intensität und Linienschärfe verlieren. Im Zwischengas des Acetylen-Sauerstoffgebläses emittiert von den CH-Banden nur die Bande bei 4300 Å.

Falls Bande CH_x einer höheren Anregungsstufe des Methins entspräche, dürfte man annehmen, daß sich ihre Intensität proportional der zunehmenden Energie verstärkt in dem Maße, wie sich die CH-Bande bei 3143 Å verhält. Da die schweranregbare Bande jedoch nicht im Acetylengebläse vorkommt, ist damit zu rechnen, daß sie als Bande vielleicht eines anderen Trägers schon vor Erreichung der Flammentemperatur dissoziiert, oder, daß sie im Acetylen-Sauerstoffgebläse nicht auftritt wegen der Struktur des Acetylenmoleküls.

Die Acetylen-Sauerstoffverbrennung zeigt als spektroskopische Moleküle der Explosionszone CH, OH, ferner CC und atomare Kohlenstofflinien außer einem starken Kontinuum, das dem C + O zuzuschreiben ist. Das intensive Auftreten der Kohlenstoffspektra zeigt eindeutig den relativen Wasserstoffmangel des Acetylenmoleküls. Das Fehlen der Bande CH_x, trotz der Anwesenheit der CH-Bande bei 3143 Å, wurde somit der geringen Wasserstoffmenge in der Explosionszone zugeschrieben, ohne die der entsprechende Radikalträger nicht gebildet und zur Emission gebracht werden kann.

Das Experiment bestätigte die Überlegung. In der aktiven Explosionszone einer Mischung von zwei Volumen Acetylen und einem Volumen Wasserstoff trat die Bande CH_x trotz hoher Temperaturen wieder auf. Die Bedingungen der Acetylenflamme waren sonst die gleichen geblieben. Die Expositionszeit verkürzte sich sogar um $^3/_4$ der bei Methan benutzten. Der

---

[1]) H. Konen, Ann. d. Phys. **9**, 742—780, 1902.

Bandenträger war also nicht dissoziiert. Da die Temperatur für die oberen CH-Terme schon in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme sehr günstig ist, und die Bande CH_x erst nach Zusatz von Wasserstoff zum Acetylen auftritt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß der Bandenträger ein wasserstoffreicheres Molekül ist. In erster Linie dürfte CH_2 in Betracht kommen. Man muß jedoch den Einwand gelten lassen, daß die Bande CH_x eine schweranregbare CH-Bande ist, die nur bei Gegenwart von genügend Wasserstoff zur Emission kommt. Ein endgültiger Beweis ist erst durch eine exakte Bandenanalyse zu führen.

Den Banden und ihren Trägern zufolge wird in der aktiven Explosionszone der Kohlenwasserstoff Methan abgebaut in Methin, Kohlenstoff (Dicarbon) und Wasserstoff, der sich im Hydroxyl vorfindet. Der Dissoziation geht teilweise eine Assoziation mit Sauerstoff parallel. Daß die genannten Abbauprodukte intermediäre Gebilde in der Methanexplosionszone darstellen, steht außer Zweifel. Vielleicht tritt auch Methen CH_2 kurzfristig und in geringer Konzentration auf. Eingehendere Untersuchungen sollen noch gemacht werden. Jedenfalls geht der Abbau von Methan über Methin, ein Weg, der bei der thermischen Umlagerung von Methan zu Benzol bei Temperaturen bis zu 1000° C sehr in Frage gestellt ist.

Das Zwischengas der Methan- wie der Leuchtgas-Explosion ließ bei den angewendeten Expositionszeiten ein sehr gut ausgebildetes OH-Spektrum erkennen mit einem daran anschließenden Kontinuum. Abgesehen von der Intensität des Kontinuums haben Leuchtgas und Methan ein gleiches Zwischengasspektrum. Das Kontinuum bei der Leuchtgasverbrennung ist viel ausgeprägter als das der Methanverbrennung.

Das OH-Spektrum des Zwischengases ist intensiver als das der aktiven Explosionszone. Das Kontinuum hat eine kontinuierliche Absorptionsstelle zwischen 5000 und 5300 Å. Das ausgesprochen starke Kontinuum des Leuchtgases ist auf seinen hohen Kohlenoxydgehalt zurückzuführen, wie noch dargelegt wird. Es erstreckt sich ungefähr bis 5600 Å.

Für die kontinuierliche Emission wird sicherlich C + O, und zwar CO verantwortlich zu machen sein. In dem der Explosionszone am nächsten liegenden, heißen Teil des Zwischengases ist Hydroxyl neben Kohlenoxyd beständig. Wird die Flamme mit Wasserstoff angereichert, entweder durch Hinzufügen von Wasserstoff zum Frischgas oder dadurch, daß weniger Sauerstoff in die Explosionszone gebracht wird, so schwächt sich das Spektrum des Hydroxyls und gleichzeitig das Kontinuum. Diese auch bei der Kohlenoxydflamme bekannte Tatsache läßt den Schluß zu, daß durch Wasserstoffanreicherung und Gleichgewichtsverschiebung im Zwischengas

eine Umlagerung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd vor sich geht, etwa nach dem Schema:

$$\text{I. } H_2 + OH = H_2O + H + 11 \text{ kcal.}$$
$$\text{II. } CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal.}$$

Die exothermen Vorgänge und die für I. nötige hohe Aktivierungswärme können sich durchaus im Zwischengas vorfinden[1]).

Der Außenkegel emittiert relativ schwach das OH-Spektrum. Das an Wasserstoff und Kohlenoxyd reiche Zwischengas tritt in langsame Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft, die in die Außenkegelfläche eindringt.

Die Reaktionsfolge im Außenkegel läßt sich auf die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zurückführen. Die Knallgasvereinigung geht nach dem Schema von Bonhoeffer und Haber vor sich, wobei aus

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 114 \text{ kcal}$$

entstehen.

Im folgenden wird eine qualitative, mögliche Reaktionsfolge der sehr komplizierten Vorgänge bei einer Methan-Sauerstoffexplosion aufzustellen versucht. Hierzu werden die spektroskopischen Bilder der einzelnen Verbrennungszonen benutzt, die wichtige mehratomige Zwischenprodukte erfassen. Ferner werden Methan-Sauerstoffverhältnisse und entsprechende Flammenzustände als auch Daten der Gasanalysen mit in den Kreis der Betrachtung gezogen. Endlich kommen bekannte Reaktionsketten für die Reaktionsfolge zur Aufnahme. Für die Betrachtung der Explosionsvorgänge wird das Verhältnis Methan/Sauerstoff > 1 herausgegriffen, da in diesem Falle Innenkegel, Zwischengas und Außenkegel deutlich ausgebildet werden und so die Verbrennung in geordneter Folge zu beobachten ist. Für die bestehenden Verhältnisse im Flammenspalter stellten sich die Methan-Sauerstoff-Volumenrelationen ein:

$$CH_4/O_2 = 1{,}85 \text{ bis } 1{,}66.$$

Während bei einer idealen, vollständigen Verbrennung die Gleichung

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

gilt, erfolgt in Wirklichkeit eine Reaktionsfolge mit Kettengliedern, wie sie bei allen Explosionen auftreten.

Durch äußeren Anlaß (Zündung) wird die Verbrennung eingeleitet. Dabei zerfällt das Methanmolekül unter Abspaltung von Wasserstoff, der

[1]) W. Frankenburger u. H. Klinkhardt, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 421—444, 1932.

mit dem hinzutretenden Sauerstoff reagiert und die ersten Zwischenprodukte und Verbrennungswärmen liefert. Nach dem Spektrogramm kann der Methanzerfall in folgender Weise vor sich gehen:

$$1.\ 2\,CH_4 \rightarrow \underline{\underline{2\,CH}} + \underline{3\,H_2}$$

und gleichzeitig:

$$2.\ 2\,CH_4 \rightarrow \underline{\underline{C_2}} + \underline{4\,H_2}.$$

Die doppelt unterstrichenen Reaktionsprodukte sind spektroskopisch erfaßt, die einfach unterstrichenen sind chemisch, durch Analyse, gefunden.

Von beiden Reaktionen findet 1. häufiger statt, da die CH-Emission vor der C_2-Emission auftritt. Weitere Abbauvariationen sind:

$$3.\ CH_4 \rightarrow CH_2 + \underline{H_2}.$$
$$4.\ CH_4 \rightarrow CH_3 + H.$$
$$5.\ CH_4 \rightarrow \underline{\underline{CH}} + 3\,H.$$

Von diesen ist 3. wahrscheinlich gemacht, kommt jedoch relativ selten vor und hat eine schwache Emission. 4. ist aus thermischen Gründen nicht faßbar und unwahrscheinlich, 5. liegt im Bereich der Möglichkeit und führt auf 1. zurück, falls der Wasserstoff sich molekular zusammenlagert.

Bei den Umsetzungen mit Sauerstoff kommen folgende Reaktionen in Frage:

$$\text{Für } 1.\ 2\,CH + 3\,H_2 + O_2 \rightarrow$$
$$1a.\ H_2 + O_2 \rightarrow \underline{\underline{2\,OH}}.$$
$$1b.\ CH + O_2 \rightarrow \underline{\underline{OH}} + \underline{CO}.$$
$$1c.\ 2\,CH + O_2 \rightarrow \underline{\underline{2\,CO}} + \underline{H_2}.$$

1a wird spektroskopisch direkt angegeben und gilt sowohl für Vorgänge in der aktiven Explosionszone als auch im Zwischengas und Außenkegel. 1b und 1c finden an der Grenze vom Innenkegel und Zwischengas statt.

Der in der aktiven Explosionszone sich vorfindende Vorgang 2. kann sich gegenüber Sauerstoff wie folgt verhalten:

$$\text{Für } 2.\ C_2 + 4\,H_2 + O_2 \rightarrow$$
$$2a.\ C_2 + O_2 \rightarrow \underline{\underline{2\,CO}}.$$
$$2b.\ H_2 + O_2 \rightarrow \underline{\underline{2\,OH}}.$$
$$2c.\ C_2 + O_2 \rightarrow \underline{CO_2} + C.$$
$$2d.\ H_2 + O_2 \rightarrow \underline{H_2O} + O.$$

Von diesen Reaktionsmöglichkeiten wurden 2a und 2b bestimmt erfaßt. Die Fälle 2c und 2d sind unwahrscheinlich.

Der mögliche Fall 3. führt sich auf 1. zurück durch folgende Dissoziation:

$$2\,CH_2 \rightarrow \underline{\underline{2\,CH}} + \underline{H_2}.$$

Direkte Bindungen von Methen mit Sauerstoff sind aus thermischen Gründen nicht anzunehmen außer den Reaktionen:

$$CH_2 + O_2 \rightarrow \underline{CO_2} + \underline{H_2},$$
$$2\,CH_2 + 2\,O_2 \rightarrow \underline{\underline{4\,OH}} + \underline{\underline{C_2}},$$

die jedoch nicht vorherrschen dürften, weil die Methinemission überwiegt.

Bei einem Verhältnis $CH_4/O_2 = 1{,}66$ verlaufen die Reaktionen bevorzugt im Sinne der Fälle 1b und 2a. Außer den Fällen 1a und 2b, die einander gleich sind, spielen sich alle Reaktionen im Innenkegel ab. An der Grenze von Innenkegel und Zwischengas verschwinden Methin und Dicarbon, indem sie, falls sie noch keine Reaktion mit Sauerstoff eingegangen sind, sich mit Hydroxyl verbinden entsprechend den Folgen:

$$6.\quad C_2 + OH \rightarrow \underline{\underline{CO}} + \underline{\underline{CH}},$$
$$7.\quad CH + OH \rightarrow \underline{\underline{CO}} + \underline{H_2}.$$

Dann stellen sich im Zwischengas Gleichgewichtszustände ein. Mit abnehmender Temperatur wird die Bildung von CO_2 und Wasserdampf begünstigt. Durch Zusätze, z. B. von Wasserstoff, zum Frischgas können kleine Gleichgewichtsverschiebungen im Zwischengas eintreten:

$$8.\quad H_2 + OH \rightarrow H_2O + H,$$
$$9.\quad CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2,$$

wobei erhitzter Wasserdampf nicht für sich beständig sein kann, sondern nach Bonhoeffer und Reichardt[1]) gleich zerfällt in:

$$10.\quad 2\,H_2O = H_2 + 2\,OH,$$

wenn er sich nicht nach 9. umsetzt. Der nach 5. und 8. auftretende atomare Wasserstoff, auf den leider nur indirekt geschlossen werden kann, wird nach dem Schema Habers auf folgende Weise reagieren:

$$11.\quad H + O_2 + H_2 = H_2O + OH + 102\ \text{kcal}.$$
$$12.\quad OH + H_2 = H_2O + H + 11\ \text{kcal}.$$

Bei den Vorgängen im Zwischengas geht der Bildung des Endproduktes die Rückbildung des Ausgangsstoffes parallel.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer u. H. Reichardt, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 75—97, 1928.

Die Verbrennung im Außenkegel führt sich zurück auf eine Reaktionsfolge von Kohlenoxydgasen, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Knallgasvereinigung geht nach dem Schema von Bonhoeffer und Haber[1]) vor sich, wo 1a und 2b

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2\,OH,$$

weiter reagieren gemäß dem Schema:

$$\begin{array}{rl} 2\,H_2 + 2\,OH = 2\,H_2O + 2\,H + & 30\text{ kcal} \\ 2\,H + O_2 = 2\,OH + & 84\text{ kcal} \\ \hline 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + & 114\text{ kcal} \end{array}$$

Gleichzeitig verlaufen die Reaktionen:

$$CO + O_2 = CO_2 + O + 2\text{ kcal},$$
$$CO + OH = CO_2 + H + 20\text{ kcal},$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10\text{ kcal}.$$

Hiermit sind die endgültigen Abbauprodukte, die Endprodukte der Methanexplosion, Wasser und Kohlendioxyd, erreicht. Die Reaktionen, die nur teilweise durch physikalische oder chemische Methoden erfaßbar sind, dürften in Wirklichkeit noch mit komplizierten Störungsreaktionen verknüpft sein, die ihrerseits wieder beeinflußt werden durch geringe Gasmengen, z. B. durch unangegriffenes Methan, die außerhalb der analytischen Nachweisbarkeit liegen.

Neben der Untersuchung des Methans interessierte das Verhalten des Acetylens und Benzols. Deshalb wurden die Explosionszonen dieser Vertreter von Kohlenwasserstoffen mit mehrfacher Kohlenstoffbindung in ungespaltenem Zustand spektroskopisch aufgenommen.

Innenkegel und Zwischengas haben ein sehr starkes Kontinuum, das dem relativ hohen Kohlenstoffgehalt zuzuschreiben ist oder in Anlehnung an die Ergebnisse bei der Methan-Sauerstoffexplosion dem Kohlenoxyd.

Tabelle 2 faßt die Spektra der Acetylen-Sauerstoffverbrennung zusammen. Das Methanspektrum ist zum Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen.

Bei der abgekürzten Zonenbezeichnung bedeuten: I. K. = Innenkegel, Z. G. = Zwischengas, A. K. = Außenkegel. Die Expositionszeiten sind in Minuten gemessen.

Außer den mehratomigen Molekülen findet sich im Innenkegel des Acetylengebläses die atomare Kohlenstofflinie bei 2479 Å.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer u. F. Haber, ZS. f. phys. Chem. (A) **137**, 263—288, 1928.

Tabelle 2.

Sauerstoff +	CH_4	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2
Zone:	I. K.	I. K.	Z. G.	A. K.
Zeit:	60′	5′	5′	15′
2811 Å	OH	OH	OH	OH
3064	OH	OH	OH	OH
3143	CH	CH	—	—
3359	—	NH_3	NH_3	—
3428/71	OH OH	— —	— —	OH OH
3591	—	CN	CN	—
3627	CH_x	—	—	—
3884	—	—	CC	CC
3900	CH	CH	—	—
4300	CH	CH	CH	—
4737	CC	CC	CC	—
5165	CC	CC	CC	—
5635	CC	CC	CC	—

Dem relativ geringen Wasserstoffgehalt im Acetylenmolekül und der kurzen Expositionszeit entsprechend, ist die OH-Emission nicht so kräftig, wie die bei der Methan-Sauerstoffexplosion. Während bei der Methanverbrennung im Zwischengas keine Spuren von Methin gefunden werden, auch nicht nach vierstündiger Belichtungszeit, tritt im Zwischengas von Acetylen immer die CH-Bande bei 4300 Å auf. Außerdem enthalten Zwischengas und Außenkegel die C_2-Banden bei 3884 Å, 4737 Å, 5165 Å, 5635 Å. Daß Bande CH_x bei 3627 Å nur nach Zugabe von Wasserstoff in der Acetylenflamme auftritt, ist bereits früher ausgeführt.

Die Benzoldampf-Sauerstoffverbrennung emittiert bei dem angewendeten Verfahren ein sehr starkes Kontinuum, das dem Kontinuum des Zwischengases der Methan-Sauerstoffexplosion analog ist. Die kontinuierliche Absorption liegt wieder im Bereich von 5000 bis 5300 Å. Als Träger des Kontinuums wird Kohlenoxyd angesehen. Die Verbrennung der Benzoldampf-Sauerstoffflamme ist sehr schwer aufrecht zu erhalten, doch genügen Expositionszeiten von 1 bis 2 Minuten.

Zusammenfassend kann über das in allen besprochenen Flammen auftretende Kontinuum gesagt werden, daß es um so stärker auftritt, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül und je höher die Flammentemperatur sind. Allgemein wird gefunden, daß das CO-Kontinuum bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt der Frischgase auftritt, dagegen verschwindet, wenn eine Wasserstoff- oder auch Sauerstoffanreicherung stattfindet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln.

Zur Quantenmechanik der chemischen Valenz[1]).

Von **H. Hellmann** in Hannover.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1933.)

Es wird das Programm einer halbempirischen Theorie der homöopolaren Valenz aufgestellt, welche die Wechselwirkung beliebiger Atomgruppen als Funktion ihrer Konfiguration auf Atompaareigenschaften zurückführt, die der Erfahrung entnommen werden. Die Reichweite einer solchen Theorie wird auf Grund der zweiten Näherung der Störungsrechnung diskutiert. Bei Beteiligung von nur einem Zustand jedes Atoms an der Bindung ist jedes Atompaar durch Angabe von zwei Wechselwirkungsfunktionen des Kernabstandes, der „Diagonalfunktion" und der „Austauschfunktion" beschrieben. Die Größe des Diagonalgliedes wird diskutiert, dabei ergibt sich, daß dieses im allgemeinen beträchtlich zur Anziehung beiträgt, besonders bei mehrwertigen Atomen, weil die klassische Wechselwirkung etwa quadratisch mit der Wertigkeit anwächst. Der Kohlenstoff nimmt in dieser Hinsicht eine bevorzugte Stellung ein. Bei Anwendung der Theorie auf die aus H- und N-Atomen gebildeten Verbindungen läßt sich Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielen. Für N_3H liefert die Theorie ein gestrecktes Modell. Es zeigt sich, daß die Absättigbarkeit der Valenzen auch bei starker Beteiligung klassischer Kräfte nicht gefährdet wird. Bei Anwendung auf die Kohlenwasserstoffe bis Äthan, die durch Reduktion des beim Äthan zunächst auftretenden Eigenwertproblems 20. Grades auf Grund von Symmetrieeigenschaften möglich wird, ergibt sich, daß die Beschränkung auf nur einen Atomzustand nicht zulässig ist. Dadurch wird die Einführung von mehr als zwei Wechselwirkungsfunktionen pro Atompaar notwendig. Die (nach Slater) von entkoppelten Atomelektronen ausgehende Theorie erlaubt eine einfache Näherung, welche die Ausnahmestellung des C-Atoms und die Additivität in der organischen Chemie verstehen läßt.

Die Quantentheorie der chemischen Kräfte hat in qualitativer Hinsicht einen gewissen Abschluß erreicht. Die zuerst von Heitler und London[2]) auf das Problem der homöopolaren Bindung angewandte Störungsrechnung des Vielelektronenproblems ist von Slater[3]) wesentlich vereinfacht und von Heitler, Rumer[4]) und Weyl[5]) durch Ausreduktion des Slaterschen Störungsproblems nach Termen gleicher Multiplizität in eine allgemeine und übersichtliche mathematische Form gebracht worden. Die Valenztheorie in diesem Stadium ist von Born[6]) zusammenfassend dargestellt.

[1]) Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 5. Februar 1933 in Hannover.

[2]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

[3]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929; **38**, 1109, 1931; **41**, 255, 1932; siehe auch M. Born, ZS. f. Phys. **64**, 729, 1930.

[4]) W. Heitler u. G. Rumer, ZS. f. Phys. **68**, 12, 1931.

[5]) H. Weyl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1930, S. 285; 1931, S. 33.

[6]) M. Born, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 387, 1931.

Andererseits wurde von Hund[1]), Mulliken[2]) u. a. gezeigt, daß es nicht nötig ist, die Entartung durch Gleichheit der Teilchen und zugleich damit das Pauliprinzip in die Störungsrechnung hineinzustecken, daß man vielmehr schon zu weitgehenden qualitativen Aussagen kommt, wenn man nur ein Valenzelektron unter dem Einfluß zweier Kerne bzw. Rümpfe betrachtet und erst nachträglich bei Besetzung der gefundenen Möglichkeiten das Pauliprinzip berücksichtigt. Durch den Verzicht auf die Entartung durch Gleichheit der Teilchen wird es leichter, andere Entartungen der Ausgangsfunktionen zu berücksichtigen und ihren Einfluß in allgemeinen Regeln festzulegen.

Bei quantitativen Fragestellungen, wie nach Größe und Verlauf der auftretenden Wechselwirkung, Atomabstand, Molekülradius u. ä. ist die konsequente Störungsrechnung des Vielelektronenproblems angemessener. Sie gibt allerdings auch nur ein allgemeines Gerüst, das sie im Einzelfall nicht auszufüllen vermag, weil die Auswertung der auftretenden „Austauschintegrale" teils an der Unkenntnis der genauen Atomeigenfunktionen, teils an mathematischen Schwierigkeiten bei Ausrechnung der Integrale selbst scheitert.

Man kann deshalb den Versuch machen, die Theorie unter Benutzung von Erfahrungsdaten quantitativ zu vervollständigen. Wenn man bedenkt, daß in den klassischen elektrostatischen Ansätzen schon eine Menge Erfahrungsmaterial untergebracht werden konnte[3]), das sicher zum Teil in einen weiteren Rahmen gehört, dann wird man erst recht erwarten, die Theorie der Spinvalenz auch über den Geltungsbereich der benutzten Näherung hinaus als Gerüst für die Einordnung und als mathematische Grundlage für Extrapolation und Verknüpfung von Erfahrungsdaten nutzbar zu machen.

Der Unterschied gegenüber klassischen elektrostatischen Ansätzen für Bindungskräfte ist die Notwendigkeit, Atom*paar*eigenschaften anstatt Eigenschaften einzelner Atome als empirische Daten einzuführen[4]). Die Ansprüche in bezug auf das Erfahrungsmaterial sind also sehr weitgehend, aber darin kommen auch die experimentellen Fortschritte der

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931.

[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **40**, 55; **41**, 49, 751, 1932.

[3]) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. (Deutsch von L. und W. Klemm.) Leipzig 1931.

[4]) Wenn man ein Atom quantenmechanisch durch seine Eigenfunktion beschrieben denkt, dann sind prinzipiell natürlich auch die in Gestalt der Austauschintegrale auftretenden Atompaareigenschaften auf Atomeigenschaften zurückgeführt.

letzten Zeit, insbesondere die spektroskopischen Ergebnisse den Bedürfnissen der Theorie sehr entgegen.

1. *Allgemeine theoretische Grundlagen.* Um zu erkennen, wie weit bei der Forderung, eine Verbindung aus Atompaareigenschaften, aber nicht aus Wechselwirkungsfunktionen, die von mehr als zwei Atomen gleichzeitig abhängen, aufzubauen, der Rahmen der Theorie der Spinvalenz reicht, sollen zunächst die allgemeinen Grundlagen der Störungsrechnung des Vielelektronenproblems zusammengestellt und in Hinsicht auf das Ziel einer halbempirischen Theorie der Valenz besprochen werden.

Bekanntlich fällt die Berechnung der Eigenwertstörung erster Näherung zusammen mit der Auffindung der „richtigen Linearkombination" der ungestörten Lösungen. Diese muß erstens alle miteinander entarteten oder „fast entarteten" Funktionen, die untereinander kombinieren, mit geeigneten Koeffizienten enthalten und zweitens dem Pauliprinzip gehorchen. Beides ist erfüllt bei dem Ansatz:

$$\psi = \sum_{P,n} c_n P\varphi \, \delta_P \, P\psi_n,$$

worin n die — ohne Austauschentartung — miteinander entarteten Terme unterscheidet, ψ_n das Produkt der Eigenfunktionen der ungekoppelten Systeme (jedes davon kann schon aus mehreren Teilchen bestehen) bedeutet. P ist ein Permutationsoperator, der die Quantenzellen bei festgehaltenen Koordinaten vertauscht. Durch die Zuordnung

$$P(x)\, \psi_{n_1, n_2, n_3 \ldots}(x_1, x_2, \ldots) = P^{-1}(n)\, \psi_{n_1, n_2 \ldots}(x_1, x_2 \ldots)$$

ist ja auch für den Fall, daß ψ_n sich nicht in Produktform schreiben läßt, die Permutation der Quantenzellen definiert. Die Summe soll sich über alle Permutationen erstrecken, welche neue Funktionen der Ortskoordinaten $P\psi_n$ liefern. δ_P ist $+1$ oder -1, je nachdem, ob P eine gerade oder eine ungerade Permutation bedeutet.

φ bedeutet die Spinfunktion des Gesamtsystems, bzw. ihren Wert an einer bestimmten Stelle ihres Definitionsbereichs. Wenn in ψ Faktoren vorkommen, die in mehreren Teilchen schon antisymmetrisch sind, dann sind für diese Teilchen gleiche Spinzustände anzusetzen; wenn eine Ortsfunktion doppelt besetzt ist, dann ist der Faktor, der von diesen Teilchen zur Gesamtspinfunktion beigetragen wird, antisymmetrisch. Dann gehorcht die Linearkombination ψ dem Pauliprinzip. Man kann die $P\varphi$ selbst — neben den c_n — als zu bestimmende Zahlenkoeffizienten auffassen, da die Wahl der Zahlenwerte a_+ und a_- bzw. b_+ und b_- jeder einzelnen Spinfunktion an ihren Definitionsstellen offen steht.

Man braucht die Numerierung der Spinkoordinaten nicht zu notieren, da die Koordinaten ja festgehalten und die Quantenzellen permutiert werden sollen. Eine Transposition bedeutet z. B. für zwei Spinfunktionen die Vertauschung von a_+ mit b_+ und a_- mit b_-, abgekürzt von a mit b. Wählt man für φ eine Weylsche Spininvariante, dann gehören alle $P\varphi$ zur gleichen Multiplizität. In bezug auf weitere Einzelheiten sei auf die Weylschen Arbeiten (l. c.) und auf den Bornschen Artikel (l. c.) verwiesen.

Kürzen wir ab $c_n\varphi = \varphi_n$ und beachten noch

$$H_{m\,P,\,n\,Q} = \delta_P\,\delta_Q \int P\,\bar{\psi}_m\,H\,Q\,\psi_n\,\mathrm{d}\tau = \delta_{Q\,P^{-1}} \int \bar{\psi}_m\,H\,Q\,P^{-1}\,\psi_n\,\mathrm{d}\tau = H_{m,\,n\,Q\,P^{-1}},$$

da H gegen die Permutationsgruppe invariant ist (die Reihenfolge QP^{-1} tritt auf, weil verabredungsgemäß P, Q nicht auf die Koordinaten, sondern auf die Quantenzellen wirken), dann können wir das lineare Gleichungssystem der Störungsrechnung hinschreiben:

$$\sum_{n\,S\neq m}{}' (U_{m,\,n\,s} - \varepsilon\,G_{m,\,n\,s})\,S\,\varphi_n = (\varepsilon - U_{m\,m})\,\varphi_m. \qquad (1\,\mathrm{a})$$

Hierin bedeuten: φ_m eine der zu dem betrachteten Multiplett gehörigen Spininvarianten,

$$U_{m,\,n\,s} = \delta_S \int \bar{\psi}_m\,U\,S\,\psi_n\,\mathrm{d}\tau,$$

$$G_{m,\,n\,S} = \delta_S \int \bar{\psi}_m\,S\,\psi_n\,\mathrm{d}\tau,$$

U die zu $S\psi_n$ gehörige Störungsfunktion, ε die Eigenwertstörung. Ordnet man die vorkommenden Austauschintegrale nach

$$I = \int \bar{\psi}_a(1)\,\psi_b(1)\,\mathrm{d}\tau$$

und streicht Glieder von I^2 an, dann fallen die $G_{m,\,n\,s}$ fort und die $U_{m,\,n\,S}$ gehen in Austauschintegrale zwischen einzelnen Atompaaren über. Die Permutationen S sind in dieser Näherung auf Transpositionen T zu beschränken (Näheres bei Born, l. c.). U_{mm} ist additiv in den Atompaaren, weil U es ist.

Man kann formal die Zusatzglieder zweiter Näherung zur Störungsrechnung noch hinschreiben. Da aber die Voraussetzung der „Fastorthogonalität" bei hoch angeregten Zuständen der Atome illusorisch wird, bedeutet ihre vollständige Berücksichtigung kaum eine wesentliche Verbesserung. Außerdem fügen sich nur Glieder mit Zwischenzuständen, in denen zwei Elektronen angeregt sind, in das angestrebte Atom*paar*schema. In der Diagonale sind dies die von London[1]) betrachteten van der Waalsschen Kräfte. Bei den kleinen Atomabständen im Molekül dürfen aber hier die

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1931.

Zwischenzustände, in denen *ein* Atom unter dem Einfluß aller übrigen verschmierten Atomladungen angeregt wird, nicht vernachlässigt werden. In der Diagonale bedeuten diese die klassischen Polarisationsenergien in den exponentiellen Feldern der Atome. Die hierher rührenden Energiebeiträge von zwei Atomen sind aber auch nicht näherungsweise unabhängig von der Anwesenheit der übrigen Atome. Ähnlich würden durch Zwischenzustände mit nur einem angeregten Elektron außerhalb der Diagonale Austauschglieder entstehen, die sich nicht auf Atom*paar*eigenschaften zurückführen lassen.

Wir beschränken uns also auf die Grundgleichungen in der Form:

$$\sum_{n\,T\neq m}{}' U_{m,\,n\,T}\,T\,\varphi_n = (\varepsilon - U_{m\,m})\,\varphi_m. \tag{1 b}$$

Bei Entnahme von $U_{m,\,n\,T}$ und U_{mm} aus der Erfahrung wird natürlich ein Teil der Vernachlässigungen noch kompensiert werden.

(1 b) läßt sich hinsichtlich der vorkommenden abgeschlossenen Atomschalen noch etwas weiter ausführen. Als solche bezeichnen wir Ortseigenfunktionen, die in jedem an der Bindung beteiligten Zustand φ_n doppelt besetzt sind.

Der zugehörige Anteil an der Gesamtspinfunktion muß wegen des Pauliprinzips $(x_+\,y_- - x_-\,y_+) \equiv [x\,y]$ lauten, wenn x und y die Spinfunktionen der gepaarten Elektronen sind. Wegen

$$U_{m,\,n\,T_{ax}} = U_{m,\,n\,T_{ay}}$$

(T_{ax}: Transposition irgendeiner Spinfunktion a mit x) wird:

$$U_{m,\,n\,T_{ax}}\,T_{ax}\,\varphi_n + U_{m,\,n\,T_{ay}}\,T_{ay}\,\varphi_n = U_{m,\,n\,T_{ax}}\,(T_{ax} + T_{ay})\,\varphi_n.$$

Unter Beachtung der Identität

$$[ab]\,[xy] = [ax]\,[by] + [ay]\,[xb] \tag{2}$$

wird weiter:

$$\begin{aligned}(T_{ax} + T_{ay})\,\varphi_n &= (T_{ax} + T_{ay})\,[xy]\,\ldots\,[ab]\,\ldots \\ &= [ay]\,\cdots\,[xb]\,\cdots + [xa]\,\cdots\,[yb]\,\ldots = \varphi_n,\end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned}U_{m,\,n\,T_{ax}}\,T_{ax}\,\varphi_n + U_{m,\,n\,T_{ay}}\,T_{ay}\,\varphi_n &= U_{m,\,n\,T_{ax}}\,\varphi_n \\ \text{oder} \quad &= \tfrac{1}{2}\,U_{m,\,n\,T_{ax}}\,\varphi_n + \tfrac{1}{2}\,U_{m,\,n\,T_{ay}}\,\varphi_n.\end{aligned}$$

Aus Orthogonalitätsgründen verschwindet $U_{m,\,n\,T_{ax}}$ für $m \neq n$, und wir können (1 b) endgültig schreiben:

$$\sum_{\substack{T\neq m\\ T\neq T'}} U_{m,\,n\,T}\,T\,\varphi_n = (\varepsilon - U_{m\,m} - \tfrac{1}{2}\sum_{T'} U_{m,\,m\,T'})\,\varphi_m. \tag{1 c}$$

Darin bedeutet T' die Transpositionen, an denen mindestens ein Elektron aus einer abgeschlossenen Atomschale beteiligt ist. Beim Ansatz der Spininvarianten φ braucht auf die Paare nun keine Rücksicht mehr genommen werden, da Austauschintegrale mit diesen nur in der Diagonale vorkommen.

Wir werden im folgenden zunächst voraussetzen, daß außer der Spinentartung keine weiteren Entartungen vorliegen. Dann vereinfacht sich (1c) zu:

$$\sum_T U_T T\varphi = \lambda\varphi, \quad \varepsilon = \lambda + \omega, \quad \omega = U_0 + \tfrac{1}{2}\sum_{T'} U_{T'}. \qquad (1\,d)$$

Bei Molekülabständen ist U_0 im allgemeinen negativ, U_T und $U_{T'}$ positiv. Jedes Atompaar wird gekennzeichnet durch zwei Funktionen, die Austauschfunktion U_{T_i} und die Diagonalfunktion ω_i. Die gesamte Diagonalwechselwirkung ist

$$\omega = \sum_i \omega_i,$$

der Austauschanteil der Valenzelektronen zur Bindung ergibt sich aus dem Säkularproblem (1d), in dem die U_{T_i} als Koeffizienten auftreten.

Die bisherige allgemeine Formulierung der Theorie läßt noch zwei Näherungsstandpunkte offen. Man kann entweder das Atom mit seinen sämtlichen Valenzelektronen als Ganzes betrachten, das als *ein* Faktor — der für sich schon dem Pauliprinzip gehorcht — in den Produktansatz für die Molekülfunktion eingeht. Vor einem Austauschintegral U_T zwischen zwei Atomen, das unabhängig davon ist, welches der Valenzelektronen man transponiert, steht im Ganzen als Koeffizient eine Spininvariante, die durch Transposition jedes Valenzelektrons des einen Atoms mit jedem des anderen und Summation entsteht (Näheres siehe Born, l. c.).

Ein Einwand gegen diese Behandlung mehrwertiger Atome, auf den von Slater[1]) und Hund[2]) besonders hingewiesen wurde, ist der Umstand, daß bei der wirklichen Bindung der Abstand von den nächsten Atomtermen häufig kleiner ist als die chemische Bindungsenergie, so daß die Berücksichtigung nur eines Atomzustandes nicht berechtigt ist. Slater[1]) geht deshalb bei der Störungsrechnung von den einzelnen Elektroneneigenfunktionen aus und erhält die Termaufspaltung im Atom in derselben Störungsrechnung wie die Bindungsenergien. Da hierbei für das einzelne Atompaar im allgemeinen mehrere, verschiedene Austauschintegrale vorkommen, liegen die Verhältnisse für eine halbempirische Theorie schwieriger.

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931.
[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931.

In der Näherung, in der man die Austauschintegrale mit den verschiedenen Valenzelektronen als gleich annehmen kann, wird die Störungsrechnung, die von entkoppelten Elektronen ausgeht, mit dem Näherungsstandpunkt, der nur eine Atomfunktion an der Bindung beteiligt, identisch.

Es soll trotz der Bedenken versucht werden, in der halbempirischen Theorie so weit wie möglich mit dem Heitler-Rumer-Weylschen Näherungsstandpunkt auszukommen, da damit die Ansprüche in bezug auf die geforderten Erfahrungsdaten und deshalb die verbleibenden Willkürlichkeiten am geringsten sind.

2. *Die Wechselwirkungsfunktionen.* Wenn man sich mit dem rohesten Näherungsstandpunkt begnügt, verlangt eine quantitative Auswertung der Theorie immer noch die Kenntnis von zwei Funktionen der Kernabstände für jedes in dem Molekül vorkommende Atompaar. Man wird natürlich die einfachsten Moleküle heranziehen, um die Wechselwirkungen der Atome aus der Erfahrung zu gewinnen. Man erhält dann zunächst eine Summe aus Austauschfunktion und Diagonalfunktion.

Die Hauptschwierigkeit der halbempirischen Theorie ist die Frage der Aufteilung der aus der Erfahrung entnommenen Bindungsenergie auf U_{T_i} und ω_i. Es ist bisher üblich gewesen, — unter Berufung auf den Wasserstoff — das Diagonalglied gegenüber dem Austauschintegral der Valenzelektronen ganz zu vernachlässigen. Wir werden sehen, daß dies keineswegs allgemein zulässig ist. Dazu soll zunächst eine theoretische Abschätzung der klassischen Wechselwirkung der starren Ladungswolken versucht werden.

Die klassische Wechselwirkung zweier starr gedachter wasserstoffähnlicher Atome ist bekanntlich[1]):

$$u = e^2 Z_1 Z_2 \cdot \frac{1}{r} e^{-\alpha r}\left(1 + \frac{5}{16}\alpha r - \frac{3}{16}\alpha^2 r^2 - \frac{1}{48}\alpha^3 r^3\right)$$

(r: Kernabstand, Z_1 und Z_2: Kernladungen, $2/\alpha$: Atomradius, definiert durch das Maximum von $r^2 \cdot \varrho$, ϱ: Ladungsdichte.)

Bei einer rohen Abschätzung für andere Atome auf Grund dieser Formel tritt zunächst der Faktor $Z_1 \cdot Z_2$ auf, wobei für Z_1 und Z_2, wenn man sich um die abgeschlossenen Schalen nicht kümmert, also auch die zugehörige Abstoßung durch Austauschintegrale wegläßt, die Wertigkeiten einzusetzen wären. Während der Beitrag der Austauschintegrale der Valenzelektronen zur Bindung günstigstenfalls, d. h. wenn alle verfügbaren Valenzen zwischen den betrachteten Atomen selbst abgesättigt werden,

[1]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

linear mit der Wertigkeit zunimmt, wächst die klassische Wechselwirkung etwa quadratisch mit der Wertigkeit.

Es ist wichtig, für die klassische Wechselwirkung der Ladungsverteilungen eine genauere Abschätzung vornehmen zu können. Es sind deshalb für einige einfache Ladungsverteilungen die Integrale $\int \frac{1}{r_{12}} \varrho_1 \varrho_2 \, d\tau$ (als Funktionen des Kernabstandes; für elektrisch neutrale Atome) ausgewertet und in Tabelle 1 zusammengestellt worden. Die Gesamtladungen sind auf 1 normiert, deshalb ist mit $Z_1 Z_2 e^2$ zu multiplizieren bzw. mit 14,3 $Z_1 Z_2$, wenn r in Ångström und u in Elektronen-Volt[1]) gerechnet werden, um die Wechselwirkung zweier Atome mit Z_1 und Z_2 Außenelektronen zu erhalten. Mit diesen Formeln sind in Fig. 1 die Funktionen 14,3 u für H—H, H—N, N—N gezeichnet worden.

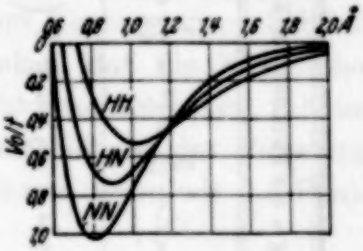


Fig. 1.
Klassische Wechselwirkung pro Valenzelektronenpaar für die Atompaare H H, H N, N N.

Für Wasserstoff ist $\alpha = 3{,}76$. Beim Stickstoff wurde nur die L-Schale berücksichtigt und für ihre Eigenfunktionen wasserstoffähnliche Näherungen nach Zener[2]) und Slater[3]) benutzt, die zu einer Dichteverteilung der Form $\frac{\beta^5}{96\pi} r^2 e^{-\beta r}$ mit $\beta = 7{,}22$ führen. Die gezeichneten Kurven beziehen sich auf die Wechselwirkung der auf $1 \cdot e$ normierten Dichten.

Die Fig. 1 zeigt, daß wiederum die klassische Wechselwirkung im Vergleich zum Wasserstoff vergrößert wird, wenn bei gleichbleibendem „Atomradius" ($4/\beta$ ist hier fast $= 2/\alpha$) die Dichteverteilung des H-Grundzustandes mit ihrem Maximum über dem Kern durch eine schalenförmige Verteilung ersetzt wird. Auffallend ist, daß das Potentialminimum zu kleineren Kernabständen rückt, da man weiß, daß der Gleichgewichtsabstand im H_2-Molekül 0,75 Å, im N_2-Molekül 1,1 Å beträgt. Die beiden oben besprochenen Polarisationswirkungen werden die gezeichneten Potentialkurven vertiefen, ihr Einfluß kann aber kaum so groß sein, daß das Minimum beim N_2 dadurch merklich nach außen gerückt wird. Für den großen Gleichgewichtsabstand im N_2 können also nur die Austauschintegrale bestimmend sein. Wenn wir das Elektronen*paar* der L-Schale beim Stickstoff einbeziehen, tritt in der Diagonalfunktion ω außer der

[1]) Mit der Abkürzung V sind im folgenden stets Elektronenvolt gemeint.
[2]) C. Zener, Phys. Rev. **36**, 51, 1930.
[3]) J. C. Slater, ebenda **36**, 57, 1930.

Tabelle 1.

ϱ_1	ϱ_2	Klassische Wechselwirkung u als Funktion des Kernabstandes r.
$\frac{\alpha^3}{8\pi} e^{-\alpha r_1}$	$\frac{\alpha^3}{8\pi} e^{-\alpha r_2}$	$\frac{e^{-\alpha r}}{r}\left(1+\frac{5}{16}\alpha r-\frac{3}{16}\alpha^2 r^2-\frac{1}{48}\alpha^3 r^3\right)$
$\frac{\alpha^3}{8\pi} e^{-\alpha r_1}$	$\frac{\beta^3}{8\pi} e^{-\beta r_2}$	$\frac{1}{r(1-v^2)^5}\left[e^{-\alpha r}\left(3v^4-v^6-\frac{\alpha r}{2}(2v^2-3v^4+v^6)\right)+e^{-\beta r}\left(1-3v^2+\frac{\beta r}{2}(1-3v^2+2v^4)\right)\right]$
$\frac{\alpha^3}{8\pi} e^{-\alpha r_1}$	$\frac{\alpha^5}{96\pi} r_2^2 e^{-\alpha r_2}$	$\frac{e^{-\alpha r}}{r}\left(1+\frac{15}{32}\alpha r-\frac{1}{32}\alpha^2 r^2-\frac{7}{384}\alpha^3 r^3-\frac{1}{128}\alpha^4 r^4-\frac{1}{1920}\alpha^5 r^5\right)$
$\frac{\alpha^3}{8\pi} e^{-\alpha r_1}$	$\frac{\beta^5}{96\pi} r_2^2 e^{-\beta r_2}$	$\frac{1}{r(1-v^2)^5}\left[e^{-\alpha r}\left(14v^4-10v^6+5v^8-v^{10}-\frac{\alpha r}{2}(5v^2-11v^4+10v^6-5v^8+v^{10})\right)\right.$ $\left.+e^{-\beta r}\left(1-5v^2-4v^4+\frac{3}{4}\beta r(1-5v^2+3v^4+v^6)+\frac{1}{4}\beta^2 r^2(1-5v^2+7v^4-3v^6)\right.\right.$ $\left.\left.+\frac{1}{24}\beta^3 r^3(1-5v^2+9v^4-7v^6+2v^8)\right)\right]$
$\frac{\beta^5}{96\pi} r_1^2 e^{-\beta r_1}$	$\frac{\beta^5}{96\pi} r_2^2 e^{-\beta r_2}$	$\frac{e^{-\beta r}}{r}\left(1+\frac{349}{512}\beta r+\frac{93}{512}\beta^2 r^2+\frac{3}{512}\beta^3 r^3-\frac{5}{384}\beta^4 r^4-\frac{1}{640}\beta^5 r^5-\frac{1}{7680}\beta^6 r^6-\frac{1}{16\,1280}\beta^7 r^7\right)$

Abkürzung: $v=\frac{\alpha}{\beta}$

ϱ_1 und ϱ_2: Dichte der negativen Ladungswolken um die positiven Kerne als Funktion der Atomkoordinaten r_1 bzw. r_2.

gezeichneten klassischen Wechselwirkung — die hier mit 25 zu multiplizieren wäre — 8 mal das abstoßende Austauschintegral mit den abgeschlossenen Außenschalen auf und drängt das Minimum nach außen. Für den Wert von ω im Gleichgewichtsabstand, der sich so als Differenz von zwei großen Anteilen ergibt, ist keine theoretische Schätzung möglich, man sieht nur, daß zur Anpassung der Theorie an die Erfahrung ein weiter Spielraum für die Wahl von ω offen steht.

Wir haben bisher nur das Diagonalglied ω betrachtet. Für N_2 ist $\lambda = -3C$, wenn C das Austauschintegral zwischen den Valenzelektronen bedeutet. Es ist denkbar, daß — umgekehrt wie bei H_2 — der Wiederanstieg von C bei größeren Kernabständen beginnt, als der von ω. Schließlich ist für diese ganze Abschätzung zu bedenken, daß die Nichtorthogonalität der Eigenfunktionen, die wir dabei nicht beachtet haben, für eine Verkleinerung der Wechselwirkung und eine Verschiebung des Minimums nach außen sorgt. Auch ihr Einfluß wirkt sich aus, wenn wir die Funktionen der Erfahrung entnehmen.

Diese theoretische Erörterung des N_2 zeigt die allgemeinen Gesichtspunkte, die entsprechend auf andere Atompaare anzuwenden sind. Sie zwingt dazu, beide Wechselwirkungsfunktionen vollständig der Erfahrung zu entnehmen. Dazu müssen aber die Verhältnisse stark schematisiert werden. Nach dem Besprochenen und nach der bekannten theoretischen Lösung bei H_2 kann man vermuten, daß der Funktionsverlauf für die gesamte Diagonalfunktion (klassische Wechselwirkung + abgeschlossene Schalen) und die Austauschfunktion (der Valenzelektronen) nicht allzusehr verschieden ist. Wir wollen ihn versuchsweise als gleich ansetzen, d.h. die beiden Funktionen sollen sich nur durch einen Zahlenfaktor unterscheiden. Die Frage der Aufteilung der aus zweiatomigen Molekülen entnommenen Gesamtwechselwirkung ist dann auf die Wahl eines Zahlenfaktors zurückgeführt. Daß die so gewonnenen Austauschintegrale, wenn sie bei komplizierteren Molekülen mit umgekehrtem Vorzeichen auftreten, bei ganz kleinen Kernabständen wieder Anziehung liefern würden, ist nur ein formaler Mangel, da ja die Funktion stets nur zur Extrapolation der Erfahrungsdaten einfacher Moleküle auf größere Entfernungen als den Minimumabstand dienen, jedenfalls in den Fällen, wo Austauschintegrale lockernd wirken.

Es sei vorausgesetzt, daß für die gesamte Wechselwirkung zwischen zwei Atomen drei Erfahrungsdaten zur Verfügung stehen, die Bindungsenergie, die Lage des Minimums der Gesamtwechselwirkung und ihr zweiter

Differentialquotient dort. Als bequemer Ansatz, der dem Verlauf der Kurven in Fig. 1 und auch dem Charakter der Austauschfunktion beim Wasserstoff in der Umgebung des Minimums und in dem ganzen Gebiet rechts des Minimums nahekommt, eignet sich die von Morse[1]) zur Deutung von Molekelspektren benutzte Funktion

$$F = A e^{-\lambda r} - B e^{-2\lambda r}.$$

Wir wählen A, B und λ so, daß bis zum zweiten Differentialquotienten bei $r = r_0$ die Erfahrungsresultate für das betreffende Atompaar wiedergegeben werden. Diese seien F_0, F_0' (kann bei mehratomigen Molekülen im Gleichgewichtsabstand von Null verschieden sein), F_0''. Dann ist anzusetzen:

$$F = \left(2F_0 + \frac{F_0'}{\lambda}\right) e^{-\lambda(r-r_0)} - \left(F_0 + \frac{F_0'}{\lambda}\right) e^{-2\lambda(r-r_0)}, \tag{3}$$

worin λ durch $2F_0\lambda^2 + 3F_0'\lambda + F_0'' = 0$ bestimmt ist.

Die Aufteilung der so bestimmten Gesamtwechselwirkung auf Austausch- und Diagonalwechselwirkung bleibt dabei noch offen und kann durch Hinzuziehung anderer Verbindungen derselben Atome, eventuell auch durch Kenntnis angeregter Molekülzustände höherer Multiplizität derselben Atome gelöst werden.

3. *Die Stickstoff-Wasserstoffe.* Wir wenden das besprochene Schema nun auf die Verbindungen aus H- und aus N-Atomen an.

Die empirischen Daten sind für Wasserstoff:

$$r_0 = 0{,}75\,\text{Å}, \quad F_0 = -4{,}38\,\text{Volt}, \quad F_0' = 0, \quad F_0'' \text{ (aus der Linie } 4162\,\text{cm}^{-1}) = 32{,}5\,\text{Volt/Å}^2.$$

Hier ist die Aufteilung von F annähernd bekannt, wir setzen an als Austauschfunktion (der Valenzelektronen):

$$A = 3{,}65\,(2e^{-1{,}93(r-0{,}75)} - e^{-2\cdot 1{,}93(r-0{,}75)})\,\text{Volt}.$$

und als Diagonalfunktion: $a = 0{,}2\,A$.

Für Stickstoff ist r_0 über das Trägheitsmoment des Moleküls aus dem Ultrarotspektrum bekannt, es ist $r_0 = 1{,}1$ Å. Aus der Ramanlinie 2360 cm^{-1} ergibt sich F_0'' zu 144,5 Volt/Å^2. Die Dissoziationsenergie ist noch sehr unsicher, wir verwenden provisorisch den Sponerschen Wert[2])

$$F_0 = -11{,}4\,\text{Volt}.$$

---

[1]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925. Dieser Wert geht auch in die weiteren Bindungsenergien ein. Selbst eine Änderung um mehrere Volt würde an der folgenden Diskussion der N—H-Verbindungen qualitativ nichts ändern.

Damit wird die Gesamtfunktion

$$F_{NN} = -11{,}4\,(2\,e^{-2{,}52\,(r-1{,}10)} - e^{-2\cdot 2{,}52\,(r-1{,}10)})\ \text{Volt}.$$

Nennen wir das Austauschintegral C, die Diagonalfunktion c, dann ist

$$F_{NN} = -3\,C - c.$$

Schließlich erhält man die N—H-Wechselwirkungsfunktionen aus den Daten des Ammoniak. Wir legen das Meckesche Modell[1]) zugrunde, bei dem die drei Valenzrichtungen etwa senkrecht zueinander stehen. Zunächst ergibt sich die gesamte Bindungsenergie aus der Wärmetönung der Reaktion $\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{3}{2}\,H_2 \rightarrow NH_3$ von rund 0,41 Volt und den oben angenommenen Werten für F_{HH}, F_{NN} zu 12,71 Volt. Hierin ist ein lockernder Beitrag durch die Abstoßung der drei Wasserstoffatome im Abstand 1,43 Å von der Größe $3 \times 1{,}36 = 4{,}08$ Volt enthalten. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem H- und einem N-Atom ist also $(12{,}71 + 4{,}08) : 3 = 5{,}60$ Volt. Wegen der Abstoßungskräfte zwischen den H-Atomen ist F'_{NH} in der Gleichgewichtslage nicht $= 0$, sondern entgegengesetzt gleich der Komponente der H—H-Kräfte auf die H—N-Richtung. Mit dem Meckeschen Modell und unserem $(A - a)$ ergibt sich F'_{NH} in der Gleichgewichtslage zu 3,25 Volt/Å. r_0 ist 0,98 Å. F''_{NH} läßt sich ebenfalls aus dem Ramanspektrum entnehmen[2]) zu etwa $F''_{NH} = 38{,}3$ Volt/Å^2. Mit diesen Daten ergibt sich, wenn man auf den Minimumsabstand bezieht:

$$F_{NH} = -5{,}71\,(2\cdot e^{-2{,}34\,(r-0{,}91)} - e^{-2\cdot 2{,}34\,(r-0{,}91)})\ \text{Volt}.$$

$-F_{NH}$ ist wieder zu zerlegen in B (Austausch) und b (Diagonal).

Bis auf die Aufteilung der Bindungsenergie $C:c$ und $B:b$ haben wir damit alle Daten, die nötig sind, um das Hydrazin, N_2H_4 quantitativ behandeln zu können. Dazu ist das Säkularproblem $\sum K_T T\varphi = \lambda\varphi$ zu lösen. Man muß hier für den Grundzustand des stabilen Moleküls einen Zustand ansetzen, bei dem alle Spinvalenzen der beiden dreiwertigen N-Atome und der vier einwertigen H-Atome gegeneinander abgesättigt sind. Für diesen Fall lassen sich 21 Invarianten φ bilden, von denen vermöge der Identität (2) nur sechs voneinander unabhängig sind. Das zu lösende Säkularproblem ist also vom sechsten Grade: Wir werden sehen, daß es sich bei bestimmten Annahmen über die Symmetrie des Moleküls weiter reduziert.

---

[1]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 30.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt., Berlin, Springer, 1931. S. 154 und 189.

Zur Auffindung der unabhängigen Spininvarianten ist eine einfache Vorschrift von G. Rumer[1]) gefunden worden. Die Regel lautet: man ordne alle am Molekül beteiligten Atome auf einem Kreise an und ziehe alle möglichen mit der Wertigkeit verträglichen Valenzstriche, *bei denen keine Überkreuzungen der Valenzen auftreten*. Die zu den so gewonnenen Valenzbildern gehörigen Invarianten sind unabhängig und vollzählig.

Für den Fall des Hydrazins sind in Fig. 2 die sechs so entstehenden Valenzbilder und die zugehörigen Invarianten I bis VI notiert. Als Beispiel für die Auflösung eines gekreuzten Valenzbildes sind noch zwei Bilder VII = I + II und VIII = II + III gezeichnet. Die in Fig. 2 benutzten Bilder haben natürlich mit der räumlichen Konfiguration der Atome nichts zu tun. Man sieht leicht, wie durch einmalige oder wiederholte Anwendung von (2) jedes durch Permutation entstehende Valenzbild auf I bis VI zurückgeführt werden kann. Wie die Beispiele zeigen, bilden zwei gekreuzte Valenzen die Diagonalen eines Vierecks und jedes solche Bild kann nach (2) durch die Summe von zwei Bildern mit einer mindestens um 1 geringeren Zahl von Überkreuzungen, in denen je zwei gegenüberliegende Seiten des Vierecks ausgezogen sind, ersetzt werden. Hiernach verfährt man, bis die entstandenen Bilder keine Diagonalen mehr enthalten.

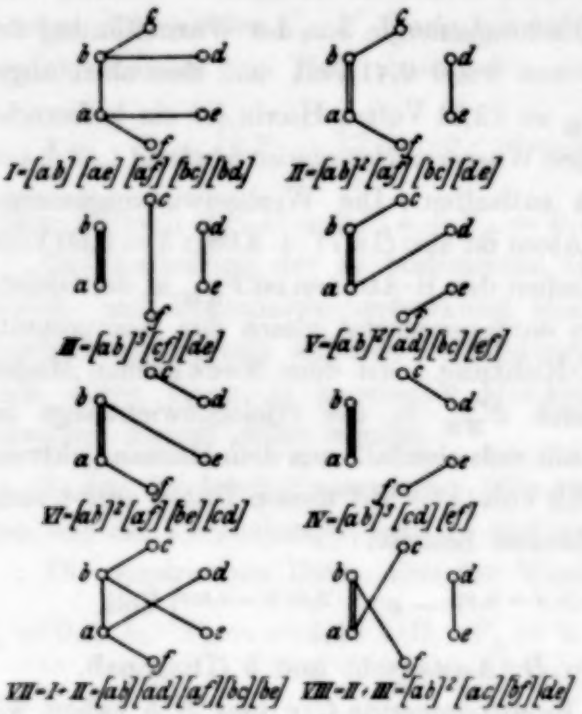


Fig. 2. Valenzbilder des Hydrazins.

Auf diese Weise lassen sich die Resultate der 15 möglichen Transpositionen bei I bis VI wieder in diesen Funktionen ausdrücken. Schreibt man damit das allgemeine Säkularproblem auf, dann steht bei jeder Transposition ein anderes Austauschintegral als Koeffizient.

---

[1]) G. Rumer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., 22. Juli 1932; siehe auch G. Rumer, E. Teller u. H. Weyl, ebenda, 28. Oktober 1932. Ich bin Herrn Prof. Rumer für Beratung und dafür, daß ich vor der Veröffentlichung von seiner Methode Kenntnis erhielt, zu großem Dank verpflichtet.

Wir spezialisieren durch die Annahme, daß je zwei Wasserstoffatome äquivalent sind, etwa c, d einerseits, f und e andererseits. Außerdem sollen sich bei den nachher untersuchten Konfigurationen die Wasserstoffpaare in großem Abstand gegenüberliegen. Man kann dann die ohnehin sehr kleinen Austauschintegrale zwischen c und f bzw. $c-e$, $d-f$, $d-e$ unbedenklich als gleich ansetzen, was streng der Fall ist, wenn die beiden NH-Ebenen senkrecht zueinander stehen. Unter diesen Voraussetzungen sind eine Reihe von $T\varphi$ mit gleichen Koeffizienten versehen. Wir benennen die Austauschintegrale und notieren sie mit den zugehörigen Operatoren:

$$\begin{array}{cccccccc} A_1 & A_2 & B_1 & B_2 & C & D_1 & D_2 & E \\ T_{cd} & T_{ef} & T_{bc}+T_{bd} & T_{af}+T_{ae} & T_{ab} & T_{ac}+T_{ad} & T_{be}+T_{bf} & T_{ee}+T_{ed}+T_{fc}+T_{fd}. \end{array}$$

Jetzt läßt sich das Gleichungssystem (1d) hinschreiben, es lautet mit den Abkürzungen $A_1 + A_2 = 2A$, $B_1 + B_2 = 2B$, $D_1 + D_2 = 2D$:

$$\left.\begin{aligned}
&\mathrm{I}\,(-\lambda + 2A - 4B + 3C + 4D + 4E) + \mathrm{II}\,(4C - 8D + 4E) \\
&\quad + \mathrm{IV}\,(C - 2D + E) + \mathrm{V}\,(2C - 4D + 2E) + \mathrm{VI}\,(2C - 4D + 2E) = 0, \\
&\mathrm{I}\,(4B - 4D) + \mathrm{II}\,(-\lambda + 2A + 2B - C + 6D) + \mathrm{III}\,(C - 2D + E) \\
&\qquad + \mathrm{V}\,(A_2 - B_2 + D_1 - E) + \mathrm{VI}\,(A_1 - B_1 + D_2 - E) = 0, \\
&\mathrm{II}\,(12B - 12D) + \mathrm{III}\,(-\lambda + 2A + 12B - 3C - 2E) \\
&\quad + \mathrm{IV}\,(2A + 6B - 6D - 2E) + \mathrm{V}\,(6B - 6D) + \mathrm{VI}\,(6B - 6D) = 0, \\
&\mathrm{IV}\,(-\lambda - 2A + 6B - 3C + 6D + 2E) = 0, \\
&\mathrm{IV}\,(A_1 - B_1 + C - D_1) \\
&\qquad + \mathrm{V}\,(-\lambda + A_1 - A_2 + B_1 + 3B_2 - C + D_1 + 3D_2 + 2E) = 0, \\
&\mathrm{IV}\,(A_2 - B_2 + C - D_2) \\
&\qquad + \mathrm{VI}\,(-\lambda - A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2 - C + 3D_1 + D_2 + 2E) = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (4a)$$

Ein erster Eigenwert läßt sich aus der vierten der angeschriebenen Gleichungen sofort ablesen:

$$\lambda_1 = -2A + 6B - 3C + 6D + 2E. \quad (4b)$$

Er bedeutet in Übereinstimmung mit dem Valenzbild IV die Bindung der Wasserstoffpaare und der Stickstoffatome je untereinander und Abstoßung der abgesättigten N_2- und H_2-Moleküle. Aus der fünften und sechsten Gleichung folgen zwei weitere Eigenwerte:

$$\left.\begin{aligned}
\lambda_2 &= A_1 - A_2 + B_1 + 3B_2 - C + D_1 + 3D_2 + 2E, \\
\lambda_3 &= -A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2 - C + 3D_1 + D_2 + 2E.
\end{aligned}\right\} \quad (4c)$$

Sie entsprechen in Übereinstimmung mit den Valenzbildern V und VI der Absättigung der Valenzen nur eines H-Paares gegeneinander.

Der zur Bindung führende Eigenwert gehört zu dem übrigbleibenden dreireihigen Säkularproblem, an dem nur noch die Invarianten I, II, III beteiligt sind. Mit den Abkürzungen $E + 2A + 6D - \lambda = x$, $2(B - D) = \alpha$, $C - 2D + E = \beta$ lautet es:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{I}\,(x - 2\alpha + 3\beta) + \mathrm{II}\cdot 4\beta &= 0 \\ \mathrm{II}\,(x + \alpha - \beta) + \mathrm{III}\cdot\beta &= 0 \\ \mathrm{II}\cdot 6\alpha + \mathrm{III}\,(x + 6\alpha - 3\beta) &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

Die Ursache der Abspaltung dieses Systems von drei Gleichungen liegt in der Symmetrie der Austauschwechselwirkung. Wenn die Valenzelektronen c und d (siehe Fig. 2) mit jedem anderen Valenzelektron u das gleiche Austauschintegral haben, treten die Austauschoperatoren nur in Form der Summe $T_{cu} + T_{du}$ auf. Eine anfängliche Spinabsättigung $[cd]$ wird aber durch diesen Operator nicht gelöst, deshalb wird z. B. IV durch die Störung in keine andere Invariante übergeführt und V und VI nur in IV. Die zugehörigen Terme führen stets zur Abdissoziation der beiden äquivalenten, gebundenen Atome, da jedes von ihnen mit jedem anderen Valenzelektron eine Abstoßung von der Größe des halben Austauschintegrals hat. Wenn man sich für einen zur Bindung führenden Eigenwert interessiert, dann sind IV, V, VI gleich Null zu setzen, und das geschieht dadurch, daß $c = d$, $e = f$ angenommen werden. Dann ist aber das Hydrazinproblem identisch geworden mit dem Fall der Bindung von zwei dreiwertigen und zwei zweiwertigen Atomen, nur mit der Ergänzung, daß die zahlenmäßig gleichen Spinfunktionen $c = d$ bzw. $e = f$ auch untereinander zu vertauschen sind, um die innere Wechselwirkung des „Atoms" cd bzw. ef zu berücksichtigen. Die Ortsfunktion ist ja auch noch nicht antisymmetrisch in diesen Quantenzuständen.

Wir hätten also unter den zugrundegelegten Symmetrievoraussetzungen das Gleichungssystem (5a) direkter hinschreiben können. Wir werden später bei Behandlung der Kohlenwasserstoffe diesen Weg benutzen. Es ist damit gezeigt, daß das von Heitler und Rumer[1]) für das Hydrazin gebrauchte „vereinfachte Modell" B=N—N=B unter der naheliegenden Symmetrievoraussetzung und mit der genannten kleinen Erweiterung mit dem Hydrazin identisch ist. Dennoch unterscheidet sich unsere folgende quantitative Diskussion durch Berücksichtigung der sehr wesentlichen

[1]) W. Heitler und G. Rumer, ZS. f. Phys. **68**, 12, 1931. Nach Abschluß meiner Arbeit erfuhr ich, daß die Reduktion von Bindungsproblemen bei Beteiligung vertauschbarer Atome von W. Heitler erkannt und in einer in Druck befindlichen Arbeit (Phys. ZS. d. Sowjet-Union) auf einige Beispiele angewendet worden ist.

Wechselwirkung zwischen „fremden" (d. h. nicht durch Valenz verbundenen) Valenzelektronen und die dadurch notwendige Beteiligung klassischer Anziehungskräfte ganz von der Behandlung bei Heitler und Rumer.

(5a) führt zu der Gleichung für x:

$$x^3 + x^2(5\alpha - \beta) - x(8\alpha^2 + 9\beta^2 - 6\alpha\beta) - 12\alpha^3 - 27\alpha\beta^2 + 9\beta^3 = 0. \quad (5b)$$

Mit dem Ansatz $x = (p+2)\alpha$ wird daraus weiter:

$$p^3 + p^2(11 - \xi) + p(24 + 2\xi - 9\xi^2) + 8\xi - 45\xi^2 + 9\xi^3 = 0, \quad (5c)$$

in der zur Abkürzung ξ für

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{C - 2D + E}{2(B - D)}$$

geschrieben ist. Hiervon geht man zweckmäßig aus für kleine ξ. Für große ξ führt der Ansatz $x = (3 - q)\beta$ zu

$$q^3 - q^2(8 + 5\zeta) + q(12 + 36\zeta - 8\zeta^2) - 36\zeta + 24\zeta^2 + 12\zeta^3 = 0, \quad (5d)$$

in der ζ für $\alpha/\beta = 1/\xi$ steht. In Fig. 3a und 3b ist die zur Bindung führende Lösung $p(\xi)$ bzw. $q(\zeta)$ der kubischen Gleichungen aufgetragen. Der gesuchte Eigenwert wird also:

$$\lambda = 2A - 4B + 10D + E - 2(B - D)\,p(\xi), \quad (6a)$$

oder, anders ausgedrückt:

$$\lambda = 2A - 3C + 12D - 2E + (C - 2D + E)\,q(\zeta). \quad (6b)$$

Die beiden weiteren Lösungen für p bzw. q, die sich leicht angeben lassen, führen zu sehr hohen Termen und interessieren hier nicht.

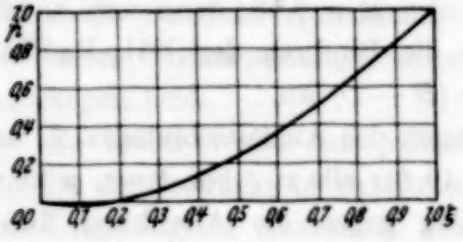


Fig. 3a. Die Lösung $p(\xi)$ der Gleichung (5d).

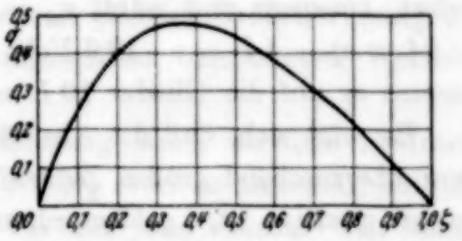


Fig. 3b. Die Lösung $q(\zeta)$ der Gleichung (5c).

In (6a) tritt neben der Bindungsenergie der 4 H-Atome (B) und ihrer Abstoßung untereinander (A, E) zunächst die Abstoßung zwischen H-Atom und „fremdem" N-Atom (D) mit überraschend großem Zahlenfaktor auf. Die Wirkung zwischen den C-Atomen steckt in $p(\xi)$ und hängt im wesentlichen von $C:B$ ab. Und zwar lehrt ein Blick auf Fig. 3a, daß die Anziehung zwischen den beiden N-Atomen um so geringer ist, je kleiner ξ

ist, d. h. je stärker die N-Valenz durch die H-Atome „beansprucht" wird. Für kleine ξ ist $p = -\frac{1}{3}\xi$, also $\lambda = 2A - 4B + \frac{28}{3}D + \frac{4}{3}E + \frac{1}{3}C$. Das bedeutet Abstoßung zwischen den N-Atomen. Bei größer werdendem ξ wird die Abstoßung von C auf D abgedrängt. Erst bei $\xi = 1$, also $C \cong 2B$ wird $p = 1$ und λ läßt sich schreiben $\lambda = 2A - 4B + 12D - C$. Wir werden aber sehen, daß $\xi = 1$ oder gar größere Werte nur durch künstliche Auflockerung der N—H-Bindung erzielt werden können.

In den nun folgenden Zahlenrechnungen ist das sehr kleine E überall vernachlässigt.

Um die Gleichgewichtslage der Atome im Hydrazin ermitteln zu können, müssen wir das Molekülmodell weiter spezialisieren. Wir legen die in Fig. 4 gezeichnete Form zugrunde und variieren unabhängig r_C und r_B. Die Valenzrichtungen lassen wir dabei fest, wir haben in Anlehnung an das Meckesche Ammoniakmodell die Verbindungslinien H—N senkrecht gewählt. Annähernd dieser Konfiguration käme auch durch die Abstoßungen A und D zustande.

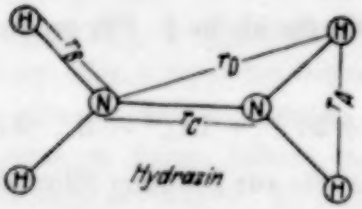


Fig. 4. Hydrazinmodell.

Versuchen wir zunächst die sonst übliche Annahme, daß die Diagonalwechselwirkung neben der Austauschwirkung keine Rolle spielt. Nur zwischen den Wasserstoffatomen, wo sie gut bekannt ist, werde die klassische Anziehung berücksichtigt, indem wir in (6) 1,6 A statt 2 A schreiben. Sonst setzen wir probeweise $C = -\frac{F_{NN}}{3}$ und $B = -F_{NH}$. Läßt man einmal die NH_2-Konfiguration, die den Hauptanteil der Bindungsenergie liefert, konstant und wählt $r_B = 0{,}95$, also $B = 5{,}68$, dann wird in (6): $2 \cdot (A - a) - 4B = -19{,}6$ Volt. Für die Bindung der NH_2-Radikale kommt es auf die Glieder $10D$ und $p \cdot (B - D)$ an.

Es zeigt sich, daß die Abstoßung durch das Austauschintegral D mit dem überraschend großen Zahlenfaktor 10 für alle r_C, bei denen p überhaupt positiv ist, größenordnungsmäßig gegen die Anziehung durch $2p\,(B - D)$ überwiegt. Bei $r_C = 1{,}1$ ist z. B. $r_D = 1{,}89$; $10D = 11$ Volt, während das Glied mit p dagegen verschwindet.

Wir haben die D-Funktion als identisch mit der B-Funktion angenommen, was streng nur bei ungestörter Kugelsymmetrie des N-Atoms berechtigt ist, und sie außerdem vom $r = 0{,}98$ Å, wo sie an die Erfahrung angeschlossen war, bis 1,89 Å extrapoliert. Man könnte deshalb zweifeln, ob nicht D (1,89) viel zu groß angenommen ist. Man müßte es jedoch $= 0$ setzen, wenn durch C eine schwache Bindung überhaupt möglich werden

sollte. Das hieße aber, die Valenzabstoßungskräfte, die in der allgemeinen Theorie sehr wesentlich sind, einfach zu streichen. Damit würde sich z. B. beim Hydrazin im Gegensatz zur Erfahrung die Möglichkeit des spontanen Zerfalls $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2\,H_2$ ohne Aktivierungsenergie ergeben (siehe unten).

Die Abhilfe für beide Ursachen, welche die Bindung verhindern, für die zu große Abstoßung durch D und die zu geringe Anziehung durch C liegt in derselben Richtung, nämlich Aufteilung der empirisch ermittelten Funktionen F_{NN} und F_{HN} so, daß die Diagonalwechselwirkung nicht verschwindet, sondern zur Anziehung beiträgt.

Der nicht berücksichtigte Umstand, daß bei gerichteten Valenzen die zur Abstoßung führenden Austauschintegrale kleiner sind als die entsprechenden, die zur Anziehung führen, wird beim Anschluß an die Erfahrung durch etwas zu große Beteiligung der Diagonalanziehung ausgeglichen.

Beim Stickstoff tritt allerdings achtmal ein abstoßendes Austauschintegral in der Diagonale auf, von dem man mit Bestimmtheit nur sagen kann, daß es kleiner ist als das anziehende der Valenzelektronen, da es sich hier um Elektronen im s-Zustand handelt. Die Überlappung ihrer Eigenfunktionen ist geringer als die zwischen zwei Valenzelektronen im p-Zustand, erst recht, wenn man noch die Deformierbarkeit der Ladungswolken, d. h. die zweiten Näherungen berücksichtigt. Immerhin muß man die Abstoßungsfunktion als von der gleichen Größenordnung wie die Anziehungsfunktion vermuten. Daß schon die Durchdringung der starr gedachten Ladungswolken einen überraschend großen Anziehungsbeitrag liefert, ist im Anschluß an Fig. 1 besprochen. Für die Größe der Polarisationskräfte in diesen Abständen fehlt jeder Anhaltspunkt, es liegt nicht außerhalb plausibler Annahmen, daß sie von gleicher Größenordnung wie die unter Voraussetzung starrer Ladungswolken berechneten Wechselwirkungen sind.

Es bedeutet also eine plausible Schätzung, wenn wir dem Hydrazin zuliebe die beobachtete Gesamtenergie des N_2 etwa so aufteilen, daß auf das Diagonalglied ebensoviel entfällt, wie auf jede Valenz. Wir setzen $C = c = -\frac{1}{4} F_{NN}$.

Entsprechend verfahren wir bei der N—H-Bindung. Hier tritt die Abstoßungsfunktion mit der abgeschlossenen Schale nur einmal auf, die klassische Wechselwirkung ist aber entsprechend kleiner. Es entspricht etwa der obigen Abschätzung, wenn wir hier $B = b$ setzen. Wieweit diese Aufteilungen zwingend sind, wird unten besprochen werden. Auch auf die naheliegende Frage, ob bei so starker Beteiligung klassischer Kräfte die Absättigbarkeit nicht gefährdet wird, wird nachher eingegangen.

Wir verstehen von jetzt ab unter B bzw. D den neuen Wert $-\frac{1}{2}F_{NH}$ (statt $-F_{NH}$), und unter C den Wert $-\frac{1}{4}F_{NN}$ (statt $-\frac{1}{3}F_{NN}$). Dafür ist in Gleichung (6), um ε zu erhalten, die Diagonalwechselwirkung

$$\omega = -2a - 4d - 4b - c = -0{,}4A - 4D - 4B - C$$

hinzuzufügen. So resultiert (unter Streichung von E):

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= 1{,}6A - 8B - C + 6D - 2p(B - D) \\ \text{oder} \qquad \varepsilon &= 1{,}6A - 4B - 4C + 8D + q(C - 2D). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Diese Ausdrücke werden für die Diskussion der Bindungsverhältnisse beim Hydrazin zugrunde gelegt.

Man findet die Bindungsenergie bei $r_B = 0{,}97$ Å, $r_C = 1{,}3$ Å zu $-20{,}2$ Volt (siehe Fig. 5a und b). Sie ist in Übereinstimmung mit der

Fig. 5a. Energieverlauf bei Trennung der NH_2-Gruppen des Hydrazins.

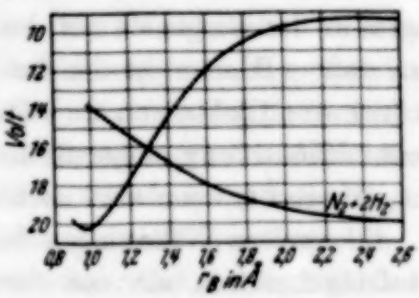


Fig. 5b. Energieverlauf bei Entfernung der 4 H-Atome des Hydrazins.

Erfahrung, welche die Energiebilanz $N_2H_4\,aq = N_2 + 2H_2 + 1{,}7$ kcal liefert, annähernd so groß, wie die Summe der Bindungsenergien $N_2 + 2H_2$ (20,16 Volt).

Fig. 5a und 5b zeigen den Energieverlauf, wenn man einmal die NH_2-Radikale auseinanderführt, das andere Mal alle 4 H-Atome symmetrisch von den beiden N-Atomen entfernt. Die zuerst genannte Bindung ist relativ locker und hat eine sehr flache Potentialmulde[1]). Es steckt noch zuviel Willkür in den benutzten Funktionen, als daß man quantitative Aussagen über den zweiten Differentialquotienten machen könnte. Der flache Verlauf ist qualitativ im Einklang mit dem Ramaneffekt des Hydrazin, bei dem außer den Linien, die mit Sicherheit der N—H-Bindung zugeordnet werden konnten, zwei sehr niedrige Frequenzen gefunden wurden[2]).

[1]) Beim Vergleich mit (5b) ist aber zu beachten, daß dort vier Valenzen gelöst werden.

[2]) S. Imanishi, Nature **127**, 782, 1931.

Aus Gleichung (7) sieht man, daß die NH-Bindung bedeutend fester ist, annähernd so wie im NH_3-Molekül, was man nach dem Ramaneffekt erwarten soll.

Um die Aktivierungsenergie des Prozesses $N_2H_4 \to N_2 + 2\,H_2$ abzuschätzen, ist in Fig. 5b noch die Lösung $\varepsilon = \lambda_1 + \omega$ eingezeichnet, die für große Abstände den Molekülen $N_2 + 2\,H_2$ entspricht. Hier ist bei Variation von r_B die Größe der H-Moleküle und des N-Moleküls konstant gehalten. Die Änderung von r_A und r_C mit r_B würde beide Kurven und damit ihren Schnittpunkt etwas herunterdrücken.

Man entnimmt aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven eine Aktivierungsenergie für den Prozeß $N_2H_4 \to N_2 + 2\,H_2$, von etwa 4 Volt. Er ist in der Tat experimentell nicht beobachtet, obwohl die Bindungsenergien von N_2H_4 und $N_2 + 2\,H_2$ sich wenig unterscheiden. Deshalb erfolgt der — katalytische — Zerfall von N_2H_4 zu Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff offenbar auf dem Wege über die Dissoziation in NH_2-Radikale. Der ganze Prozeß ist komplizierter, da ein zweites Hydrazinmolekül beteiligt sein muß, damit die getrennten oder gelockerten Radikale nach der Gleichung $4\,NH_2 \to 2\,NH_3 + N_2 + H_2$ weiterreagieren können.

Die Betrachtung zeigt, wie man für die Aufteilung einer Gesamtwechselwirkung in Diagonal- und Austauschglieder weitere Gesichtspunkte gewinnt. Hier führt die Notwendigkeit einer großen Aktivierungswärme für die untersuchte Reaktion zur Forderung einer beträchtlichen Beteiligung der Austauschwechselwirkung an der gesamten Wechselwirkung zwischen N und H. Die bekannte Bindungsenergie des Hydrazins führte zu der Aufteilung $B = b$, $C = c$, womit sich auch die zu erwartende Abstandsvergrößerung N—N qualitativ richtig ergab. Um überblicken zu können, welche Willkür noch verblieben ist, notieren wir einige Verhältnisse $b : B$ und $c : C$, die bei den festgehaltenen Atomabständen der oben ermittelten Gleichgewichtslage dieselbe Gesamtenergie liefern:

$b : B$	0,6	0,9	1,0	1,1	1,3
$c : C$	2,3	1,3	1,0	0,8	0,4

Zu großen b hin ist durch die Forderung einer beträchtlichen Aktivierungswärme für den Prozeß $N_2H_4 \to N_2 + 2\,H_2$ eine Grenze gezogen, die größere Werte als $b : B = 1{,}3$ ausschließt. Bei kleinen b, also großen c ist die Tabelle nach Plausibilitätsgesichtspunkten abgebrochen. Denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß das Verhältnis des N—N-Diagonalgliedes zur dreifachen Austauschbindung noch größer ist als das Verhältnis des H—N-Diagonalgliedes zur einfachen Austauschbindung. Die Untersuchung

der Absättigbarkeit bei Beteiligung klassischer Anziehungskräfte zieht die Grenzen nicht enger. Die Forderung der Absättigbarkeit erlaubt eher noch etwas größere Beteiligung klassischer Anziehungen.

Dies läßt sich an Beispielen wie $\equiv N\ N\equiv N$, $N\equiv N\ N\equiv N$, $H_3\equiv N\ N\equiv H_3$ $-H\ N\equiv H_3$, $H-H\ N\equiv H_3$ zeigen. Unter den genannten Beispielen äußert sich die Diagonalanziehung am stärksten im Falle des $-H\ N\equiv H_3$. Hier ergäbe sich mit der oben angenommenen Aufteilung eine stabile Gleichgewichtslage für das vierte Atom, da die klassische Anziehung mit dem N-Atom um etwa 0,3 Volt größer werden kann als die Abstoßung der freien Valenz mit den NH_3-Valenzen. Wenn aber weitere NH_4-Moleküle vorhanden sind, würde die Reaktion $NH_4 + NH_4 \rightarrow 2\,NH_3 + H_2$ eintreten, die mit unseren Zahlen eine Wärmetönung von 88 kcal lieferte und der keine merkliche Aktivierungswärme entgegensteht.

Allgemein kann man sagen, daß die Absättigung nicht nur durch das Fehlen von anziehenden Valenzen, sondern auch durch das Auftreten starker Abstoßung zwischen den verbrauchten Valenzen und einem neu hinzukommenden Atom, welche die klassische Anziehung kompensiert, zustande kommt. Bei der Betrachtung von Molekülen mit freien Valenzen ist die Möglichkeit von Reaktionen zwischen Nachbarmolekülen in Erwägung zu ziehen.

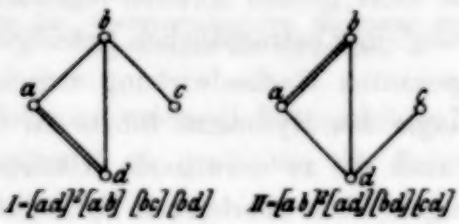


Fig. 6a. Valenzbilder von N_3H bei 3wertigem N.

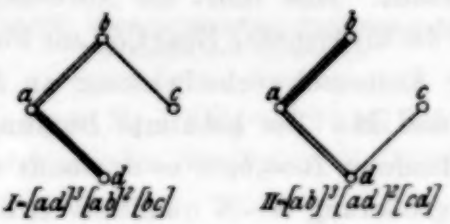


Fig. 6b. Valenzbilder von N_3H bei 5wertigem N.

Es ist nun erwünscht, die angenommenen Wechselwirkungen an weiteren stabilen Verbindungen aus denselben Atomen zu prüfen. Dazu steht noch eine Verbindung zur Verfügung, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

Versuchen wir zunächst, für N_3H das Valenzschema Fig. 6a, in dem die beiden unabhängigen Spininvarianten gezeichnet sind, zugrunde zu legen. Wir wollen alle sechs Austauschintegrale als verschieden, die Atomabstände also zunächst ganz willkürlich annehmen und notieren die Transpositionen mit den zugehörigen Austauschintegralen:

B_1	B_2	B_3	C_1	C_2	C_3
T_{ac}	T_{bc}	T_{dc}	T_{ab}	T_{ad}	T_{bd}

Die Bindungsgleichungen führen auf das Säkularproblem zweiten Grades:

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{I}(-\lambda+B_1-B_2+3B_3+3C_1-C_2+C_3)+\mathrm{II}(-2B_1+2B_2+2C_1-2C_2) &&=0,\\ &\mathrm{I}(-2B_1+2B_2+2C_2-2C_3) &&+\mathrm{II}(-\lambda+B_1+3B_2-B_3-C_1+3C_2+C_3)=0. \end{aligned}\right\} \quad (8a)$$

Mit den Abkürzungen

$$\gamma = -B_1+B_3+C_1-C_3,$$
$$\delta = -B_1+B_2+C_2-C_3$$

lautet die Lösung

$$\lambda = B_1+B_2+B_3+C_1+C_2+C_3-\sqrt{4\gamma^2+4\delta^2-4\gamma\delta}. \quad (8b)$$

Hach Hinzufügung des Diagonalgliedes, und zwar mit $b=B$, $c=C$ wird die Bindungsenergie ε:

$$\varepsilon = -2\sqrt{\gamma^2+\delta^2-\gamma\delta}. \quad (8c)$$

Man sieht sofort, daß bei symmetrischer Dreiecksanordnung der drei N-Atome ihre gesamte Anziehung und Abstoßung sich gerade aufheben. An eine Bindung ist in dieser Anordnung gar nicht zu denken.

Die relativ größte Bindungsenergie wird erreicht, wenn C_3, B_1 und B_2 möglichst klein gemacht werden. Das bedeutet ein stabförmiges Molekül $\overbrace{\mathrm{N=N-N}}$—H. Mit den Maximalwerten von $C_1=C_2$, B_3, die zufällig dieselben, nämlich = 2,85 Volt sind, und unter gänzlicher Vernachlässigung der Wechselwirkung entfernter Atome bekommt man aber nur — 9,8 Volt, einen immer noch viel zu kleinen Wert gegenüber dem experimentellen von etwa — 16,4 Volt. Das Resultat würde sich noch verschlechtern, wenn wir die Diagonalwechselwirkung zugunsten des Austausches kleiner gewählt hätten.

Wir müssen also unseren Ansatz revidieren. Das kann in der Weise geschehen, daß wir uns ein beteiligtes Stickstoffatom durch die Störungskräfte in einen Sextettzustand mit fünf freien Valenzen angeregt denken, bei dem die zwei Elektronen, die sich im ungestörten Atom in der L-Schale befanden, durch Hebung des einen in die M-Schale für die Bindung nutzbar gemacht sind. Wir setzen zunächst an, daß nur der fünfwertige Zustand an der Bindung beteiligt ist. Desgleichen soll die neu auftretende Entartung durch Austausch der Anregungsenergie zwischen den N-Atomen ignoriert werden, da einleuchtend ist, daß Zustände, bei denen nicht gerade das mittlere N-Atom angeregt und fünfwertig ist, für die Bindung keine große Rolle spielen können. Die Valenzbilder und Spininvarianten stehen in Fig. 6b, das Eigenwertproblem lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{I}\,(-\lambda+2B_1-B_2+3B_3+C_1-3C_2+6C_3)\\ &\quad+\mathrm{II}\,(-3B_1+3B_3+3C_1-3C_3) &&=0,\\ &\mathrm{I}\,(-3B_1+3B_2+3C_2-3C_3)\\ &\quad+\mathrm{II}\,(-\lambda+2B_1+3B_2-B_3-3C_1+C_2+6C_3) &&=0. \end{aligned}\right\} \quad (9a)$$

Mit denselben Abkürzungen wie vorher erhält man

$$\lambda = 2B_1 + B_2 + B_3 - C_1 - C_2 + 6C_3 - 2\sqrt{\gamma^2 + \delta^2 + \tfrac{1}{4}\gamma\delta} \quad (9b)$$

und mit derselben Diagonalenergie die gesamte Bindungsenergie

$$\varepsilon = B_1 - 2C_1 - 2C_2 + 5C_3 - 2\sqrt{\gamma^2 + \delta^2 + \tfrac{1}{4}\gamma\delta} + \sigma \quad (9c)$$

(σ: Anregungsenergie)

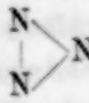
Die Forderung, B_1 und C_3 möglichst klein zu machen, führt wieder zur gestreckten Form des Moleküls. Für das Quantitative ist es natürlich eine sehr rohe Abschätzung, für den fünfwertigen Stickstoff dieselben Austauschintegrale wie für den dreiwertigen zu benutzen. Andererseits ist die Diagonalenergie wegen Fortfalls der abgeschlossenen Schalen (Faktor 5 statt 8 vor den Austauschintegralen) hier größer.

Setzen wir überschlagsmäßig für das gestreckte Modell B_1, B_3 und $C_3 = 0$, $C_1 = C_2 = B_2 = 2{,}85$ Volt, dann wird

$$\varepsilon - \sigma = -25 \text{ Volt},$$

also etwa ausreichend für die Bindungsenergie von 16,4 Volt und die erforderliche beträchtliche Anregungsenergie des Sextett-Terms. Wir haben bei der rohen Abschätzung zwar die Abstoßungsglieder vernachlässigt, dafür aber auf die gegenüber dem dreiwertigen Stickstoff verbesserte Diagonalwechselwirkung verzichtet.

Die Annahme eines fünfwertigen Stickstoffatoms ist aber nicht die einzige Möglichkeit, ein lineares Modell mit ausreichender Bindungsenergie zu erklären. Läßt man das angeregte Elektron aus der M-Schale des mittleren Stickstoffatoms in die L-Schale eines Nachbaratoms übergehen, wobei es dort den Spin eines Elektrons absättigt, dann sind aus einem fünfwertigen und einem dreiwertigen N-Atom ein vierwertiges und ein zweiwertiges Ion entstanden. Die Rechnung ergibt für beide möglichen Ionenzustände (Anlagerung des Elektrons an den linken oder rechten Nachbar) eine um etwa 3 Volt geringere Austauschbindung als für das Molekül mit fünfwertigem Stickstoff. Aber durch den Übergang des angeregten Elektrons zum Nachbaratom wird im ganzen Diagonalenergie gewonnen, wenn auch der lockernde Einfluß der abgeschlossenen Atomschalen durch die neuentstandene Schale wieder größer wird. In Wirklichkeit muß man deshalb im N_3H eine beträchtliche Beteiligung sowohl des angeregten Atomzustandes als der Ionenzustände an der Bindung annehmen. Ob im Molekül einer der in Betracht gezogenen Zustände überwiegt, kann nur die Erfahrung lehren.

Als Resultat der ganzen Rechnung läßt sich mit Sicherheit nur aussagen, daß ein Dreiecksmodell  auszuschließen ist.

Die Auffassungen der chemischen Forschung gehen noch auseinander[1]). In bezug auf die chemischen Gründe, die für und gegen das gestreckte Modell sprechen, sei auf die Diskussion in der Einleitung einer Arbeit von H. Lindemann und H. Thiele[2]) verwiesen.

Die zitierte Arbeit liefert einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage durch Bestimmung der Oberflächenspannung einer Reihe von Aciden und Ermittlung der Parachorwerte. Der Vergleich mit den unter plausiblen Annahmen berechneten Werten ergab für das Dreiecksmodell die beste Übereinstimmung, eine etwas schlechtere für die gestreckten Ionenmodelle, eine sehr schlechte für das gestreckte Modell mit fünfwertigem Stickstoff. Die Autoren entscheiden sich für das Dreiecksmodell.

Da aber auch röntgenographische Untersuchungen[3]) an Natrium-, Kalium- und Rubidiumaciden auf eine lineare Anordnung der drei Atome der N_3-Gruppe führen, außerdem die Verwandtschaft mit dem N_2O, dessen gestreckte Form aus Interferenzen am Gasmolekül und aus dem Ultrarotspektrum gesichert ist[4]), das lineare Modell unterstützt, darf man zumindest der geringen Differenz der von Lindemann und Thiele berechneten und gemessenen Parachorwerte für die Ionenmodelle keine Bedeutung beilegen. Qualitativ würde die weit größere Differenz bei Zugrundelegung des Modells mit fünfwertigem Stickstoff bedeuten, daß im Molekül die Ionenzustände zweier N-Nachbarn gegen die Atomzustände überwiegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die aus H-Atomen und N-Atomen gebildeten Moleküle durch die von festen Atomzuständen ausgehende Theorie der Spinvalenz quantitativ beschrieben werden können. Die gewonnenen Wechselwirkungsfunktionen für die vorkommenden Atompaare liefern über die besprochenen Bindungsfragen hinaus die Wechselwirkung zwischen den fertigen Molekülen als Funktion der gegenseitigen Lage für kleine Abstände, setzen also die in großen Abständen allein wirksamen

---

[1]) Für Beratung und Literaturnachweis zu diesem Punkt bin ich Herrn Prof. Klemm zu Dank verpflichtet.

[2]) H. Lindemann u. H. Thiele, Ber. d. D. Chem. Ges. (B) **61**, 1529, 1928.

[3]) S. B. Hendricks u. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2904. 1925; P. Günther u. P. Rosbaud, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 459, 1929; **8**, 329, 1930.

[4]) K. Freudenberg, Stereochemie. Wien 1932. S. 102 (Mark), S. 160—162 (Mecke).

van der Waalsschen Kräfte zu kleinen Abständen fort. Hiermit ist die Willkür, die in der Theorie dieser Kräfte[1]) in der Wahl des Molekülradius liegt, auf empirische Daten über Bindungsenergie, Schwingungsfrequenz und Kernabstand der Moleküle zurückgeführt.

4. *Kohlenwasserstoffe.* Das Hauptanwendungsgebiet der Quantentheorie der homöopolaren Valenz ist die organische Chemie. Obgleich beim vierwertigen Kohlenstoff die Bedenken gegen die bisher benutzte Voraussetzung, daß überwiegend *ein* Atomzustand an der Bindung beteiligt ist, besonders groß sind, ist es doch von Interesse zu sehen, wie weit der bisherige Formalismus den Erfahrungstatsachen noch angepaßt werden kann, da bei Aufgabe seiner Voraussetzungen neue Willkürlichkeiten und viel weitergehende Ansprüche an das Erfahrungsmaterial entstehen.

Es soll versucht werden, die Verbindungen CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 in derselben Weise wie die Stickstoff-Wasserstoffverbindungen zu beschreiben.

Es ist interessant, daß das C-Atom hinsichtlich der Diagonalwechselwirkung eine Ausnahmestellung im ganzen periodischen System einnimmt. In dem leicht angeregten Quintett-*S*-Zustand haben von den sechs Elektronen des C-Atoms nur die zwei inneren antiparallelen Spin. Die klassische Anziehung der vier Außenelektronen (+ zugehörigem Teil der Kernladung), die bei zwei C-Atomen den Faktor $4^2 = 16$ trägt, kann sich fast ungehindert auswirken. Bei den Nachbarn im periodischen System sind entweder weniger Außenelektronen oder abgeschlossene Außenschalen vorhanden. Beim Silicium, erst recht bei höheren Atomen, kann schon die Wirkung der voll besetzten Innenschalen die klassische Anziehung durch die Valenzelektronen kompensieren. Auf diese Ausnahmestellung des Kohlenstoffs soll im Abschnitt 5 noch ausführlicher eingegangen werden.

Zur Behandlung der Kohlenwasserstoffe legen wir also zunächst ein C-Atom im Quintett-*S*-Zustand zugrunde. Die Anregungsenergie soll näherungsweise in die Diagonalfunktion aufgenommen werden.

Es seien die Abkürzungen für die folgenden Rechnungen zusammengestellt. Für entsprechende Größen benutzen wir dieselben Zeichen wie im vorigen Abschnitt. Es tritt an Stelle des N-Atoms überall das C-Atom.

Atompaar:	H—H	C—H	C—C	C— —H
Austausch:	A	B	C	D
Diagonal:	a	b	c	d

Die Terme für Methan und Acetylen sind in allgemeinen Formeln des Bornschen Artikels (l. c.) schon enthalten. Hier sollen das Äthylen und

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1931.

das Äthan behandelt werden. Bei dem ersteren ist genau wie bei Hydrazin die Gesamtzahl der Spininvarianten 21, die Zahl der unabhängigen 6. Wenn im Äthan nur zwei weitere H-Atome hinzukommen, steigt die Gesamtzahl der Invarianten auf 215, die der unabhängigen auf 20. An eine Behandlung in der Allgemeinheit, in der wir das Hydrazin angegriffen haben, ist deshalb gar nicht zu denken. Sie ist aber auch nicht nötig, da wieder beim Äthan je 3, beim Äthylen je 2 H-Atome als äquivalent gegenüber jedem anderen Atom anzusehen sind. Diese Voraussetzung ist nur in bezug auf die Wechselwirkung der entfernten H-Gruppen nicht immer erfüllt. Für diese bestände dann die Näherung in der Benutzung eines mittleren Austauschintegrals. Wir gehen nach der Erfahrung beim Hydrazin, die ergab, daß dieses sehr kleine Austauschintegral auch nicht etwa mit einem großen Zahlenfaktor behaftet auftrat, noch einen Schritt weiter und vernachlässigen es ganz.

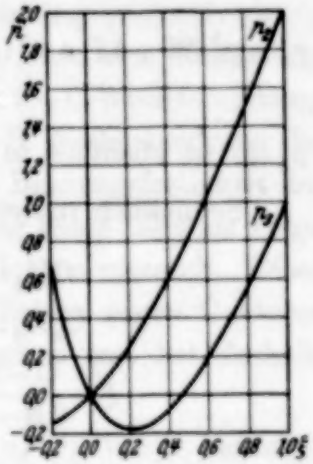


Fig. 7. Lösungen $p_2(\xi)$ und $p_3(\xi)$ von Gleichung (10) und Gleichung (11).

Das Äthylen ist so reduziert auf den Fall $(H_2)=C=C=(H_2)$ entsprechend Äthan auf $(H_3)\equiv C-C\equiv(H_3)$. Die Terme, auf die verzichtet wurde, sind solche, bei denen ein oder mehrere H_2-*Moleküle* vorkommen. Deren Bindung kann wegen der Äquivalenz der H-Atome durch die Wechselwirkung mit den übrigen Atomen nicht gelöst werden. Die zugehörigen Terme führen zur Abdissoziation von mindestens einem H_2-Molekül.

Wir stellen den Gang der Rechnung für C_2H_4 und C_2H_6 zusammen. Die C-Atome haben die Spinamplituden a und b, die „beiden" Außenatome die Amplituden c und d.

$$
\left.\begin{aligned}
&C_2H_4.\ \text{Invarianten: } I=[ab]^2[ad]^2[bc]^2,\ II=[ab]^2[ad][bc][cd],\ III=[ab]^4[cd]^2\\
&I(-\lambda+2A-4B+8D+2C)+II(4C-8D) &&=0,\\
&I(6B-6D)+II(-\lambda+2A+4B-2C+8D)\\
&\qquad\qquad+III(C-2D) &&=0,\\
&II(16B-16D)+III(-\lambda+2A+16B-4C) &&=0,\\
&\lambda=2A-4B+12D-2(B-D)\,p_2(\xi), \qquad \xi=\frac{C-2D}{2B-2D}\\
&p_2^3+p_2^2(14-4\xi)+p_2(40-28\xi-4\xi^2)-40\xi-40\xi^2+16\xi^3 &&=0,
\end{aligned}\right\}\quad(10)
$$

$p_2(\xi)$ für die zur Bindung führende Lösung ist in Fig. 7 gegeben.

$$
\left.\begin{aligned}
&\mathbf{C_2H_6}.\ \text{Invarianten: } I=[ab][ad]^3[bc]^3 \qquad II=[ab]^2[ad]^2[bc]^2[cd]\\
&\qquad III=[ab]^3[ad][bc][cd]^2,\ IV=|ab]^4[cd]^3\\
&I(-\lambda+6A-6B+8C+6D)+II(9C-18D) \qquad =0,\\
&I(4B-4D)+II(-\lambda+6A+2C+12D)+III(4C-8D) \qquad =0,\\
&II(12B-12D)+III(-\lambda+6A+10B-2C+10D)+IV(C-2D) \qquad =0,\\
&III(24B-24D)+IV(-\lambda+6A+24B-4C)=0,\\
&\lambda=6A+22D-6B-2(B-D)p_3(\xi), \qquad \xi=\frac{C-2D}{2B-2D}\\
&p_3^4+p_3^3(26+4\xi)+p_3^2(189+120\xi-36\xi^2)+p_3(360+756\xi-480\xi^2-16\xi^3)\\
&\qquad +720\xi-1404\xi^2-368\xi^3+128\xi^4=0,
\end{aligned}\right\} \quad (11)
$$

$p_3(\xi)$ ist ebenfalls in Fig. 7 aufgetragen.

Schließlich notieren wir die Terme für Methan und Acetylen:

$$\mathbf{CH_4}: \lambda=6A-4B \qquad (12)$$

$$\mathbf{C_2H_2}: \lambda=-2B-3C+8D-2(B-D)p_1(\xi) \qquad (13)$$

$$\xi=\frac{C-2D}{2B-2D}, \qquad p_1(\xi)=-\frac{5}{2}+\sqrt{\frac{25}{4}-\xi+\xi^2}.$$

Somit können wir die gesamten Bindungsenergien ε für die vier Moleküle zusammenstellen:

$$
\left.\begin{aligned}
&\mathbf{C\ H_4}: \varepsilon=6(A-a)-4(B+b) &&=-16{,}6 \text{ Volt}\\
&\mathbf{C_2H_2}: \varepsilon=-2(B+b)-3C-c+8D-2d-2(B-D)p_1(\xi) &&=-16{,}0 \quad ,,\\
&\mathbf{C_2H_4}: \varepsilon=2(A-a)-4(B+b)-c+12D-4d-2(B-D)p_2(\xi) &&=-22{,}0 \quad ,,\\
&\mathbf{C_2H_6}: \varepsilon=6(A-a)-6(B+b)+22D-6d-c-2(B-D)p_3(\xi) &&=-28{,}1 \quad ,,
\end{aligned}\right\} \quad (14)
$$

Die angegebenen Zahlenwerte sind die ungefähren Erfahrungsdaten[1]). Es ist natürlich darauf zu achten, daß A, a usw. Funktionen der Konfiguration sind, die im allgemeinen für die verschiedenen Verbindungen an verschiedenen Punkten zu nehmen sind.

Man kann zunächst qualitativ ablesen, daß auch hier wie beim Hydrazin die anderweitig abgesättigten Valenzen der C-Atome zu starken Abstoßungskräften zwischen den C-Atomen selbst und zwischen C-Atom und „fremden" H-Atomen Anlaß geben. Z. B. trägt das Austauschintegral zwischen den C-Atomen im Äthan, wenn es überhaupt eine Rolle spielt, nicht zur Festigung der Bindung, sondern zur Abstoßung bei, solange C kleiner als B ist. Diese überraschende Aussage der Theorie ist von speziellen Annahmen unabhängig.

[1]) Entnommen aus Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Die Sublimationswärme des Diamants wurde zu 7,0 Volt angenommen.

Die Abstoßung zwischen nicht gepaarten Valenzelektronen könnte für die Abstandsvergrößerung zwischen den C-Atomen in der Reihe C_2H_2 bis C_2H_6 verantwortlich gemacht werden.

Durch diese vom Acetylen zum Äthan stark anwachsenden Abstoßungskräfte, also eine übermäßig starke Valenzbeanspruchung durch die hinzutretenden H-Atome kommt es aber, daß die Theorie in der bisherigen Näherung mit den Erfahrungswerten für alle Bindungsenergien [siehe (14)] unter Benutzung der empirischen Daten für Atomabstände und zweiter Differentialquotienten der Potentialfunktionen in der Gleichgewichtslage [siehe Mecke[1])] nicht in Einklang gebracht werden kann. Formal wäre eine Anpassung an die experimentellen Daten möglich, wenn man die C—C-Wechselwirkung ganz dem Diagonalglied zuschriebe und für die C—H-Wechselwirkung die Aufteilung $b = B$ beibehielte. Die Verringerung der Bindungsfestigkeit der C-Atome beim Verbrauch der Valenzen für H-Bindung käme dann als Folge der Abstoßungskräfte zwischen den abgesättigten Valenzen zustande. Diese Aufteilung würde aber der Absättigbarkeit der C-Valenz gegen C-Atome und der Bindungsenergie des Diamanten widersprechen und hat deshalb keine Bedeutung.

Es zeigt sich damit, daß die von Heitler-Rumer-Weyl benutzte Näherung, die bei mehrwertigen Atomen nur einen Atomzustand an der Bindung beteiligt, den Verhältnissen der organischen Chemie nicht angemessen ist, nicht einmal soweit, daß sie den Rahmen für eine halbempirische Theorie bietet. Da die bisher bekannten Anwendungsbeispiele dieser Theorie [siehe Born[2])] wenigstens für eine qualitative Brauchbarkeit ihres Valenzschemas sprachen, schien es trotz der von Hund[3]) und Slater[4]) schon geäußerten Einwände nicht ohne Interesse, an etwas komplizierteren organischen Molekülen die Aussagen der Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen.

Würde man für die drei-, zwei- und einwertige C—C-Bindung verschiedene Austauschintegrale benutzen, dann ließen sich diese natürlich den Erfahrungswerten für die Bindungsenergie anpassen. Dann muß man aber allgemein die Winkelabhängigkeit der Valenzen berücksichtigen. Man würde damit eine Reihe von ad hoc-Annahmen in das Rechenschema einführen, die ihm eigentlich fremd sind. Wenn man einmal gezwungen ist, die Beschreibung der Atompaarwechselwirkung durch nur zwei Funk-

[1]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 30.
[2]) M. Born, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 387. 1931.
[3]) F. Hund. ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931.
[4]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931.

tionen aufzugeben, ist es angemessener, einen theoretischen Ansatz zu wählen, der größere Freiheiten in der Beschreibung der Wechselwirkung zweier Atome zuläßt. Das geschieht durch Aufgabe der bisher benutzten Voraussetzung, daß nur ein Atomzustand an der Bindung beteiligt ist.

5. *Zur Valenztheorie der organischen Chemie.* Wenn man nach Slater[1]) die Valenzelektronen im Atom entkoppelt und die Termaufspaltung im Atom zugleich mit der chemischen Wechselwirkung berechnet, dann wird das zugehörige Säkularproblem schon bei einfachen Molekülen von sehr hohem Grade.

Solange die zwischenatomare Wechselwirkung groß genug ist, kann man einen dem Heitler-Rumer-Weylschen Näherungsstandpunkt in gewisser Hinsicht entgegengesetzten Standpunkt einnehmen, indem man anstatt von festen Atomzuständen, also von fester inneratomarer Kopplung der Spins von Molekülgrundzuständen unter Vernachlässigung angeregter Molekülzustände, also fester zwischenatomarer Spinkopplung ausgeht. Dies entspricht auch der Hundschen Betrachtungsweise[2]) beim Einelektronenproblem, die sich direkt in die Störungsrechnung des Vielelektronenproblems übertragen läßt, indem man geeignete Linearkombinationen von Atomeigenfunktionen als genäherte Moleküleigenfunktionen benutzt. Da im fertigen Molekül die meisten Zustände doppelt besetzt sind, ist der Grad des Säkularproblems niedrig und nur durch die nicht in festen Molekülzuständen befindlichen Elektronen bestimmt.

Als einfachstes Rechenbeispiel für diesen Standpunkt soll eine für das Verständnis der organischen Chemie interessante Näherungsformel, die von Slater schon angegeben wurde[1]), erneut abgeleitet werden.

Unter Verzicht auf Ionenzustände und bei Lokalisierung eines Teils der Valenzen zwischen je zwei Atomen lautet die einzelne doppelt besetzte „Molekülfunktion“:

$$\psi_u(1)\,\psi_v(2) + \psi_v(1)\,\psi_u(2) = (1 + T_{uv})\,\psi_u(1)\,\psi_v(2).$$

Die Eigenfunktion nullter Näherung des Störungsproblems hat dann die Form:

$$\sum_P P\varphi\,\delta_P(1 + T_{uv})(1 + T_{xy})\ldots P\psi,$$

worin ψ wieder für das Produkt sämtlicher Atomeigenfunktionen der beteiligten Elektronen und φ für die gesamte Spininvariante steht. Es ist

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931.
[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931.

für das Folgende bequem, wenn man hier die Summe über *alle* Permutationen, auch über die ganzen Nebengruppen, deren Elemente die gleiche Ortsfunktion liefern, erstreckt. Die Atomfunktionen uv, xy kommen nur in symmetrischer Verknüpfung vor, andere, a, b usw. wie bisher. Wir wollen die zu ersteren gehörigen Elektronen „feste", die übrigen „bewegliche" Valenzelektronen nennen. Wir gehen mit obigem Ansatz in die Schrödingergleichung ein, multiplizieren mit $\bar{\psi}$ [1]) und integrieren. So resultiert:

$$\sum_P P\varphi\, \delta_P \int \bar{\psi}\,[H - E]\,(1 + T_{uv})\,(1 + T_{xy}) \ldots P\psi\, \mathrm{d}\tau = 0. \quad (15\,\mathrm{a})$$

Darin läßt sich die Summe über alle P ausführen, die sich nur durch eine oder mehrere Transpositionen der zusammengehörigen „festen" Valenzelektronen unterscheiden. Mit P^* als einem Vertreter einer solchen Nebengruppe erhält man:

$$\sum_{P^*}(1-T_{uv})\,(1-T_{xy}) \ldots P^*\varphi\, \delta_{P^*} \int \bar{\psi}[H-E](1+T_{uv})(1+T_{xy}) \ldots P^*\psi\, \mathrm{d}\tau = 0. \quad (15\,\mathrm{b})$$

Wegen Fastorthogonalität der Eigenfunktionen ist P^* in erster Näherung auf die Identität und einfache Transpositionen zu beschränken, und zwar nach der ausgeführten Teilsummation nur noch auf solche von „freien" Elektronen untereinander T_{ab}, von „freien" mit „festen" Elektronen T_{au} und von nichtgepaarten „festen" Elektronen untereinander T_{ux}. φ sei eine Spininvariante, die schon in uv, xy antisymmetrisch ist, also

$$\varphi = [uv]\,[xy] \ldots$$

Dann bewirkt der Operator $(1 - T_{uv})\,(1 - T_{xy}) \ldots$ den Faktor 2^n bzw. $2^n T_{ab}$ (n Anzahl der Paare), wenn $P^* = 1$ oder von der Art T_{ab} ist, den Faktor $2^{n-1} \cdot 1$, wenn P^* von der Art T_{ux} oder T_{ax} ist. Nach Division der ganzen Gleichung durch 2^n und Ausmultiplikation der Klammern unter Streichung von höheren Potenzen der Transpositionsoperatoren erhält man schließlich:

$$\varphi\Big(\int \bar{\psi}\,[H - E]\;\psi + \sum_{T_{uv}} \bar{\psi}\,H\,T\,\psi - \tfrac{1}{2} \sum_{T_{ax},\,T_{ux}} \bar{\psi}\,H\,T\,\psi\Big) = \sum_{T_{ab}} T\varphi \cdot \int \bar{\psi}\,H\,T\,\psi. \quad (15\,\mathrm{c})$$

[1]) Wir dürfen mit $\bar{\psi}$ anstatt mit $(1 + T_{uv})\,(1 + T_{xy}) \ldots \bar{\psi}$ multiplizieren, da P die *ganze* Permutationsgruppe durchlaufen soll. Bei Multiplikation mit der vollständigen Ausgangslösung hätte sich nur (15a) mehrfach wiederholt.

Alle „festen" Elektronen tragen zum Grade des Eigenwertproblems nichts bei. Sie gehen nur in das Diagonalglied ein, und zwar so, daß zu der klassischen Wechselwirkung folgende Glieder hinzukommen:

Anziehend: Austausch zwischen Paarelektronen u, v; x, y.

Abstoßend: 1. das halbe Austauschintegral jedes „festen" Elektrons u mit jedem „fremden", „festen" Elektron x.

2. das halbe Austauschintegral jedes „beweglichen" Elektrons a mit jedem „festen" Elektron x.

In Fällen, wo die chemische Erfahrung ein bestimmtes Valenzbild nahelegt, kann man näherungsweise alle Elektronen als „feste" bezeichnen und erhält dann durch Gleichung (15c) direkt die Energie, ausgedrückt in klassischer Wechselwirkung und Austauschintegralen zwischen jedem Elektronenpaar.

Zur Abtrennung der Bindungsenergie allein muß in (15c) noch die inneratomare Wechselwirkung der Valenzelektronen bekannt sein: Nur wenn diese in den gebundenen Atomen annähernd dieselbe ist wie in getrennten, oder wenn man die Bindungsenergien nicht auf Bildung aus Atomen im Grundzustand, sondern aus Atomen in dem Zustand, den sie in nullter Näherung im Molekül haben, bezieht, erhält man einfach durch Streichung der inneratomaren Wechselwirkungsintegrale aus (15c) die chemische Bindungsenergie.

Gegenüber einem additiven Schema kommt nach (15c) dann hinzu die „Abstoßung der Valenzstriche" untereinander, d. h. die unter 1. genannten Austauschintegrale. Die Ausnahmestellung des Kohlenstoffs ist darin zu sehen, daß nur bei diesem die hinzukommende klassische Anziehung groß genug ist, die Abstoßung zwischen „fremden" Valenzelektronen annähernd zu kompensieren. Zur völligen Kompensation müßte die klassische Anziehung pro Elektronenpaar halb so groß sein wie das entsprechende Austauschintegral und darf nicht durch abgeschlossene *Atom*schalen schon mehr oder weniger aufgehoben sein. Bei allen Atomen außer dem Kohlenstoff verhindert die nicht kompensierte „Abstoßung zwischen den Valenzstrichen" die Bildung langer Ketten oder Ringe.

Interessiert man sich für Reaktionsverläufe, Aktivierungswärmen oder Ähnliches, dann sind die an der Reaktion beteiligten Valenzen, die ja während der Reaktion durch unbestimmte Zustände hindurchgehen, als „beweglich" zu betrachten. Nur durch ihre Anzahl ist der Grad des Säkularproblems bestimmt. Entsprechend wäre bei Verbindungen mit nicht lokalisierbaren Valenzen vorzugehen.

Für den ganzen Näherungsstandpunkt spricht die Einfachheit der Gleichungen und der Umstand, daß die Ausnahmestellung des Kohlenstoffs und das additive Schema der organischen Chemie herauskommen.

Eine bedeutende Komplikation gegenüber dem Heitler-Rumer-Weylschen Näherungsstandpunkt liegt aber darin, daß ein Atompaar neben Angabe der Diagonalfunktion die Angabe sämtlicher Austauschintegrale zwischen jedem Paar von Valenzelektronen verlangt. Dennoch dürfte nur von hier aus die weitere Durchführung des aufgestellten Programms einer halbempirischen quantitativen Theorie der Valenzkräfte in der organischen Chemie durchführbar sein.

Ich möchte Herrn Prof. Fues für Diskussion meiner Arbeit und für kritische Ratschläge auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Hannover, 26. Februar 1933.

Über die Dehnung von Zinnkristallen.

Von **J. Obinata** in Berlin-Dahlem und **E. Schmid** in Freiburg-Schweiz.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1933.)

Untersuchung der Translation; Verfestigungskurven ungleichwertiger Translationssysteme; kein einfacher Zusammenhang von Gleitfähigkeit und Belegungsdichte; kein Anzeichen eines Umwandlungspunktes bei erhöhten Temperaturen.

Die sehr zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über die Dehnung von Metallkristallen haben zu einer weitgehenden Kennzeichnung des wichtigsten Verformungsvorgangs, der Translation, geführt: zur *kristallographischen* Kennzeichnung durch Ermittlung der Translationselemente, zur *mechanischen* Kennzeichnung durch Ermittlung der kritischen Schubfestigkeit der Translationssysteme und der Verfestigungskurven. Zunächst ist dabei eine Beziehung zwischen Belegungsdichte und Gleitfähigkeit, wenigstens soweit sie die Translations*richtung* betrifft, deutlich hervorgetreten: die dichtest belegte Gitterkante ergab sich stets als beste Translationsrichtung. Obwohl auch die Translations*flächen* stets mit wichtigen Netzebenen zusammenfallen, so ist doch hier der Zusammenhang von Gleitfähigkeit und Belegungsdichte nicht mehr so ausgeprägt. Die zur quantitativen Beschreibung der Gleitfähigkeit dienenden kritischen Schubspannungen der Translationssysteme liegen in der Größenordnung von 100 bis 1000 g/mm^2. Gegenüber anderen Gitterelementen sind die beobachteten Translationselemente durch sehr ausgeprägte Minima der Schubfestigkeit ausgezeichnet. Bei erhöhten Temperaturen nimmt im allgemeinen die Zahl der translationsfähigen Gitterelemente zu.

Ein quantitativer Vergleich der Gleitfähigkeit von kristallographisch ungleichwertigen Translationssystemen auf Grund ihrer kritischen Schubfestigkeiten liegt heute noch nicht vor. Er wäre wichtig als Beitrag zur Frage des Zusammenhangs von Gleitfähigkeit und Belegungsdichte. Wir berichten im nachfolgenden über eine entsprechende Untersuchung an Zinnkristallen, bei denen bereits bei Raumtemperatur mehrere ungleichwertige Translationssysteme wirksam sind[1]).

1. Versuchsmaterial. Als Versuchsmaterial dienten uns zylindrische Kristalle von 0,8 bis 1,7 mm Durchmesser, die aus reinstem Zinn-„Kahlbaum" nach dem Czochralskischen Verfahren aus der Schmelze gezogen

[1]) H. Mark u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923.

wurden (Temperatur der Schmelze 250 bis 255° C, Ziehgeschwindigkeit ~ 1 cm/Minute).

Die Bestimmung der Kristallorientierung erfolgte ausschließlich röntgenographisch durch Drehkristallaufnahmen (Cu-Strahlung). Die Plattendistanz betrug 50 mm, wodurch eine klare Trennung der Debye-Scherrer-Kreise der zur Orientierungsbestimmung verwendeten Ebenen {200} und {101} einerseits, {220} und {121} andererseits bewirkt wurde (vgl. Fig. 1). Zur ungefähr gleichmäßigen Überdeckung des Orientierungsbereichs wurden zahlreiche Kristalle hergestellt. Die Orientierung der weiterhin benutzten ist in Fig. 2 in stereographischer Darstellung gegeben[1]).

Fig. 1. Zur Orientierungsbestimmung von Zinnkristallen.

2. Translationselemente. Zur Untersuchung der Translation wurden Dehnungsversuche (Schopperscher Festigkeitsprüfer mit Meßbereich 2,0 kg) durchgeführt.

Die von Mark und Polanyi[2]) für Raumtemperatur angegebenen Translationselemente lauten:

1. Translationsrichtung $t = [001]$; Translationsebene $T = \{110\}$.
2. Translationsrichtung $t = [001]$; Translationsebene $T = \{100\}$.
3. Translationsrichtung $t = [011]$; Translationsebene $T = \{100\}$.

Die beiden ersten Translationssysteme sind auch von uns wieder beobachtet worden (Gitterdrehung bei stufenweiser Dehnung, Drehkristall-

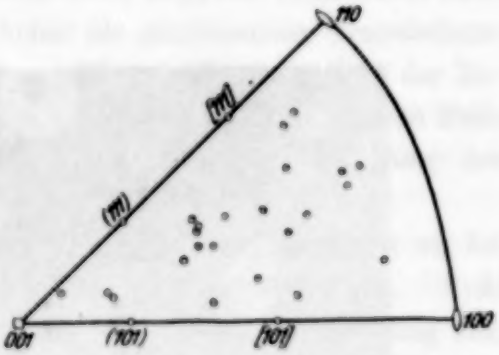
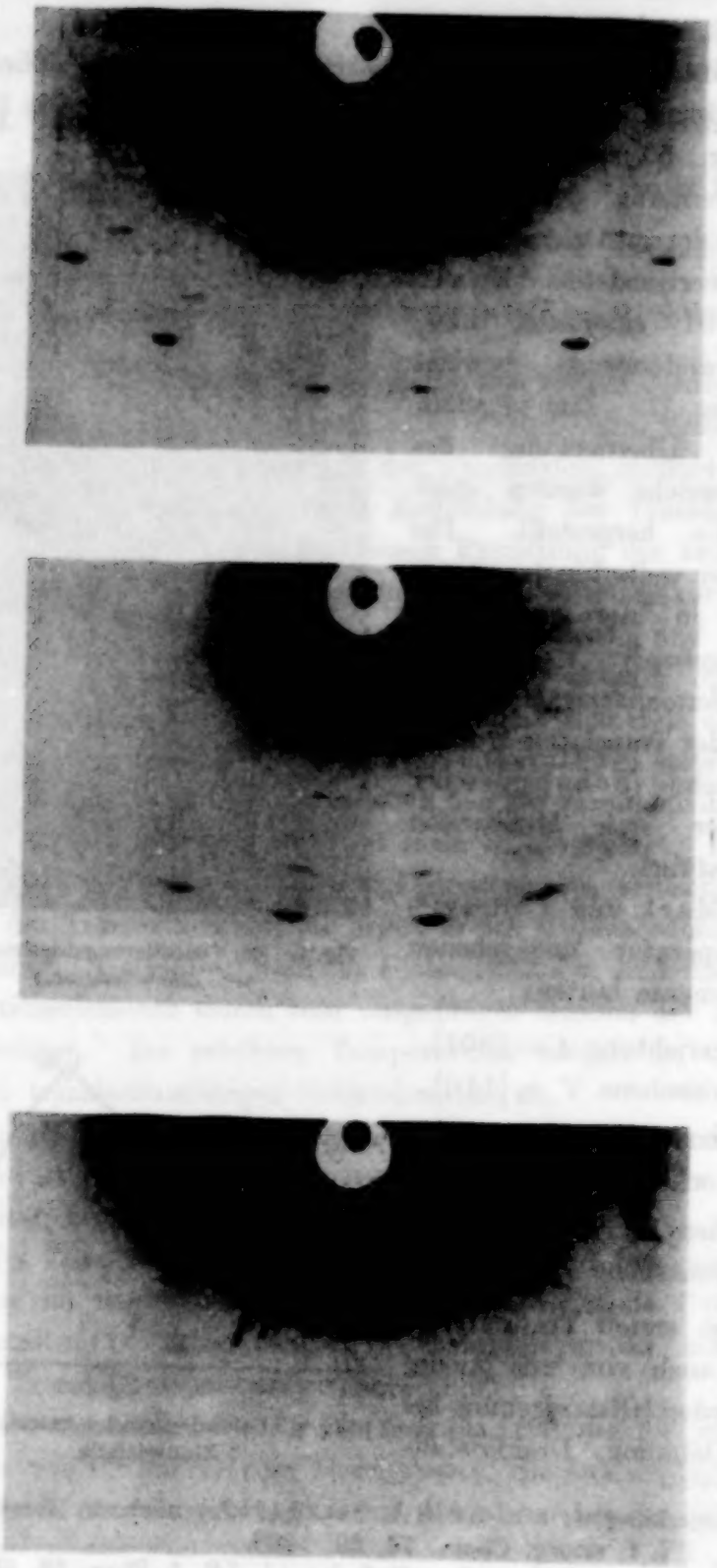


Fig. 2. Orientierung der untersuchten Zinnkristalle.

[1]) Gitterabmessungen: $a = 5{,}818$ Å, $c = 3{,}174$ Å; nach A. Westgren u. G. Phragmèn, ZS. f. anorg. Chem. **75**, 80, 1928.

[2]) l. c.; vgl. auch M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684, 1925.



a) $T \parallel \{100\}$. b) $T \parallel \{110\}$. c) $T \parallel \{100\}$ und $\{110\}$.

Fig. 8. Drehkristalldiagramme gedehnter Zinnkristalle mit $t \parallel [001]$.

diagramme um Translationsrichtung). Die Verschiedenheit der Translations*ebene* geht deutlich aus den in Fig. 3a und 3b wiedergegebenen Diagrammen hervor.

Im größten Teil des Orientierungsbereichs kennzeichnen diese beiden Translationen den normalen, zu den großen Reckungen führenden Dehnungsverlauf. Welche der beiden Translationsflächen wirkt, hängt von der Ausgangsorientierung des Kristalls ab. Weicht die Längs-(Zug)-richtung nur wenig von einer Prisme erster Art ab, so tritt {100}-Translation ein, im übrigen, weit größeren Bereich betätigt sich eine {110}-Fläche (vgl. auch Punkt 3). Liegt die Ausgangsorientierung eines Kristalls gerade auf der

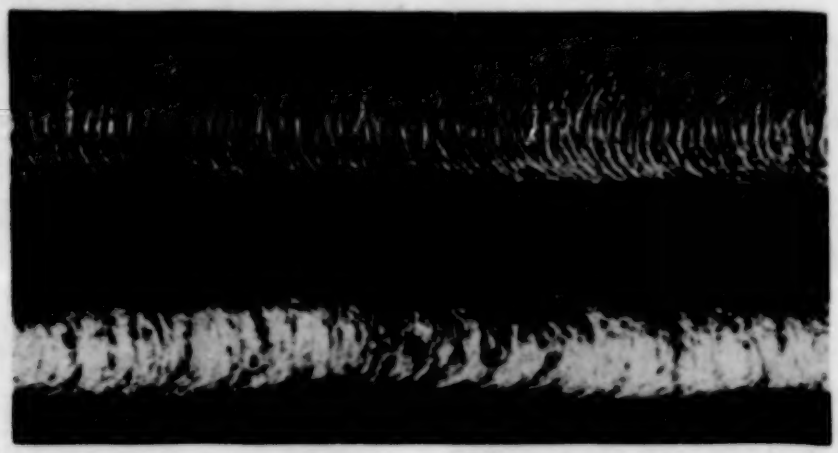


Fig. 4. Translationsstreifung gedehnter Zinnkristalle.
a) Einfache Translation. b) Gleichzeitige Betätigung zweier Translationsflächen mit gemeinsamer Translationsrichtung.

Grenze der beiden Bereiche, so tritt anscheinend doppelte Translation nach beiden Flächen und der tetragonalen Achse als gemeinsamer Translationsrichtung auf. Fig. 3c zeigt große und ungefähr gleiche Intensität der Reflexe beider in Frage kommender Ebenen. Fig. 4 zeigt, wie in diesem Falle die einer einfachen Translation entsprechende elliptische Streifung der Kristalloberfläche weitgehend verschwindet.

Das dritte der oben angegebenen Translationssysteme konnten wir bei Raumtemperatur und nach ausgiebiger Dehnung nicht bestätigen. Wohl trat in einzelnen Fällen die [101]-Richtung als Translationsrichtung auf, die zugehörige Fläche war jedoch keine Prismenfläche erster Art. Das in Fig. 5a dargestellte Drehkristalldiagramm um die Translationsrichtung zeigt, daß {200}-Reflexe auf dem Äquator fast völlig fehlen, dagegen {121}-Reflexe mit besonderer Intensität auftreten. Diagramm Fig. 5b zeigt die Äquatorreflexe von {101} besonders intensiv.

Als zur [101]-Richtung gehörige Translationsebenen werden somit diese beiden Ebenen nahegelegt. Eine genauere Untersuchung der Bedingungen, welche hier die Auswahl der Fläche regeln, steht noch aus. Es kann vermutet werden, daß es sich um einen ähnlichen Orientierungseinfluß handelt, wie bei der Auswahl der Translationsfläche der [001]-Translation. Als wesentlich sei noch hervorgehoben, daß die [101]-Translation nicht etwa den Dehnungsmechanismus für solche Orientierungsgebiete darstellt, in denen keine [001]-Gleitung erfolgt. Im Gegenteil, stets zeigten ähnlich orientierte Kristalle oder andere Stücke desselben

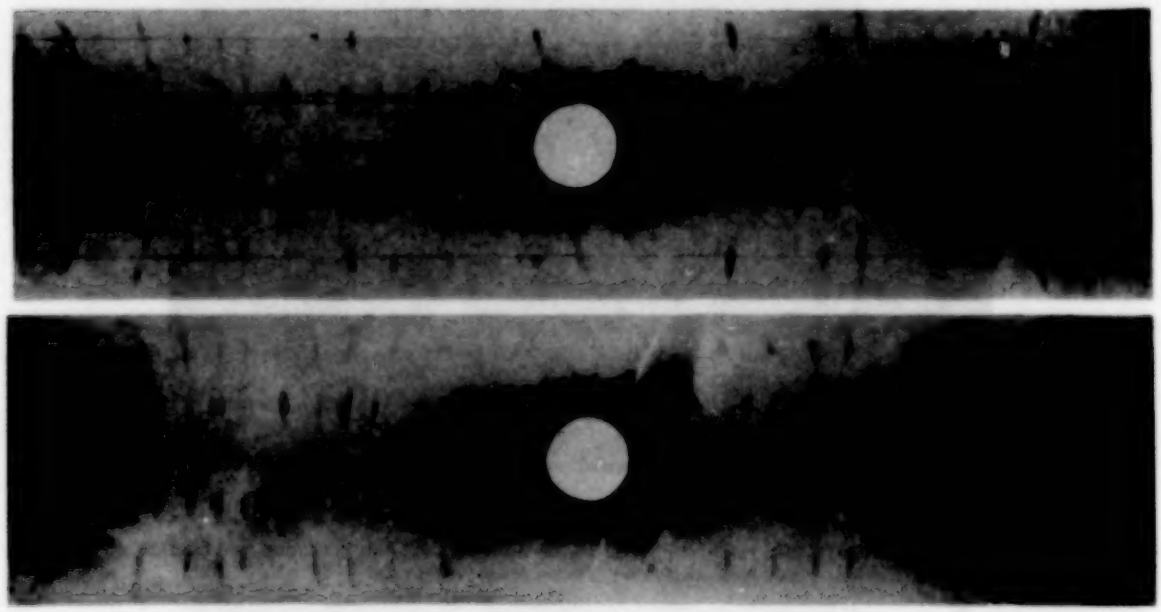
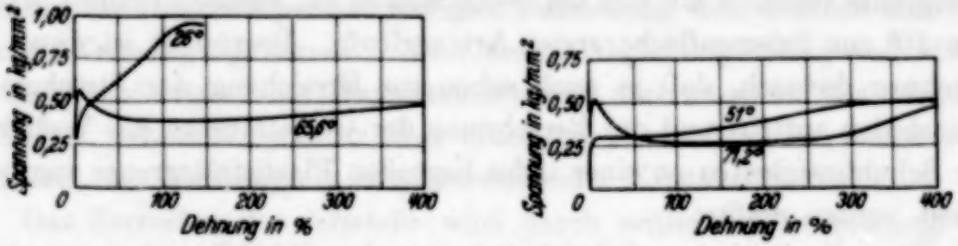


Fig. 5. Drehdiagramme gedehnter Zinnkristalle um [101]-Translationsrichtung.
a) $T = \{12\bar{1}\}$. b) $T = \{10\bar{1}\}$.

Kristalles Translation nach der tetragonalen Achse. Das gelegentliche Auftreten der [101]-Translation kann also nicht lediglich durch Ausgangsorientierung bedingt sein. Wir kommen auf diese ungeklärt gebliebene Frage im nächsten Punkt nochmals zurück.

Bei Ausgangsorientierungen der Kristalle, bei denen die Längsachse einen nur kleinen Winkel (bis etwa 20°) mit der Basisfläche einschließt, erfolgt die Dehnung nicht gleichmäßig im ganzen Kristall. Die Verformung bleibt auf einzelne, bisweilen sehr erheblich gedehnte Stellen beschränkt. In der Regel sind mehrere Translationssysteme gleichzeitig tätig. Eine nähere kristallographische Analyse dieser Verformung ist noch nicht erfolgt.

3. Kritische Schubspannung; Verfestigungskurve. Einige Dehnungskurven von Kristallen mit Translation nach der [001]-Richtung sind als Beispiel in Fig. 6 wiedergegeben. Die Orientierungsabhängigkeit der Kurvenform tritt deutlich hervor. Der Beginn ausgiebiger Ableitungen ist in



a) $T = \{100\}$ b) $T = \{110\}$.

Der Winkel zwischen Zugrichtung und tetragonaler Achse ist jeweils angeschrieben.

Fig. 6. Dehnungskurven von Zinnkristallen ($t = [001]$).

den meisten Fällen scharf ausgeprägt. Die dadurch gegebene Streckgrenze ist in Übereinstimmung mit dem Schubspannungsgesetz durch eine kritische Schubspannung des Translationssystems gekennzeichnet (Tabelle 1). Diese Ausgangsschubfestigkeit beträgt für die $\{100\}$-Fläche in Richtung

Tabelle 1.

Schubfestigkeit der Haupttranslationssysteme von Zinnkristallen.

$t = [001]$, $T = \{100\}$			$t = [001]$, $T = \{110\}$		
λ_0 (χ_0)	σ_s g/mm²	S_0 g/mm²	λ_0 (χ_0)	σ_s g/mm²	S_0 g/mm²
	425	210	64,0°	375	132
48,1°	400	197	(57,2°)	415	153
(47,8°)	361	179			
	330	163	48,2°	271	126
			(44,1°)	258	120
65,6°	580	217			
(65,0°)	630	233	56,3°	275	121
			(52,8°)	286	126
26,0°	425	162			
(25,0°)	508	193	52,2°	252	112
			(46,3°)	258	114
58,9°	343	149			
(57,3°)	420	182	71,2°	655	182
			(59,3°)		
			51,0°	315	147
			(48,0°)		
$\overline{S_0} = 189 \pm 8{,}5$ g/mm²			$\overline{S_0} = 133 \pm 6{,}8$ g/mm²		

λ_0 = Winkel zwischen Drahtachse und Translationsrichtung,
χ_0 = Winkel zwischen Drahtachse und Translationsfläche,
σ_s = Streckgrenze,
S_0 = Schubspannung.

der tetragonalen Achse 189 g/mm² (± 4,5%), für die {110}-Fläche in der [001]-Richtung 133 g/mm² (± 5,1%). Auf Grund dieser beiden Werte ergibt sich die Breite der Sektoren des Orientierungsdreiecks, die zu {100}- bzw. {110}-Translation führen, zu $^1/_2$ bzw. 44,5°. Die so berechnete Gebietsgrenze weicht stark von der beobachteten ab, welche in einem Winkel von 10° zur Prismenfläche erster Art verläuft. Begründet ist diese Abweichung dadurch, daß ja auch schon *vor* Erreichung der Streckgrenze Translation auftritt und der Berechnung der Gebietsgrenze das Verhältnis der Schubfestigkeiten an einer tiefer liegenden Plastizitätsgrenze zugrunde gelegt werden müßte.

Über die kritischen Schubfestigkeiten der [101]-Translationssysteme können nur ungefähre Angaben gemacht werden. Jedenfalls zeigt es sich, daß die aus den Streckgrenzen ermittelten Schubspannungswerte durchaus in derselben Größenordnung liegen wie die oben angegebenen (etwa 160 g/mm² für $T = \{101\}$; etwa 170 g/mm² für $T = \{121\}$). Ebensowenig wie die Kristallorientierung kann also auch die Ausgangsschubfestigkeit als Ursache für das seltene Auftreten der [101]-Translationen herangezogen werden.

Eine Zusammenstellung der beobachteten kritischen Schubspannungswerte ist nochmals in Tabelle 2 gegeben, in die auch die relativen Belegungsdichten der betreffenden Gitterelemente und die Netzebenenabstände in Richtung des Translationsflächenlotes mitaufgenommen sind. Ein klares Bild über eine Bedeutung der Belegungsdichte für die Translationsfähigkeit läßt sich aus dieser Gegenüberstellung noch nicht gewinnen. Wohl sind die einzigen bisher als Translationsflächen beobachteten Ebenen die vier dichtest belegten Netzebenen des Zinngitters, und auch bei den Richtungen stellt [001] die dichtest belegte Gitterkante dar. Aber schon die zweite Translationsrichtung [101] folgt erst an vierter Stelle, und insbesondere ist kein einfacher Zusammenhang von Belegungsdichte und Schubspannungswerten erkennbar. Die Dichte der Belegung allgemein als Maß der Translationsfähigkeit anzusehen, dürfte somit nur eine allererste Näherung darstellen.

Tabelle 2. Kritische Schubspannung und Belegungsdichte der Translationselemente von Zinnkristallen.

Translationssystem		Kritische Schubspannung	Belegungsdichte		Netzebenenabstand von T
t	T	g/mm²	t	T	Å
[001]	{100}	189	1	1	2,91
[001]	{110}	133	1	0,706	2,06
[101]	{101}	160	0,478	0,478	2,09 u.0,70
[101]	{121}	170	0,478	0,346	1,84 u.0,61

Der Anstieg der Schubfestigkeit mit zunehmender Abgleitung wird durch die Verfestigungskurve dargestellt. Für die beiden wichtigsten Translationssysteme des Zinnkristalls sind diese Verfestigungskurven in Fig. 7 durch Angabe mittlerer Kurven und des Streubereichs wiedergegeben. Aus der für Raumtemperatur gültigen Darstellung tritt deutlich eine nur geringe Verfestigung hervor. Nach einem Abgleitungsbetrag von 300% ist die Schubfestigkeit der Translationssysteme noch kaum auf das Doppelte gestiegen. Raumtemperatur liegt eben für Zinn schon im Gebiet sehr lebhafter, der Verfestigung entgegenwirkender Kristallerholung[1]).

Das Zerreißen der Kristalle wird durch seitliche Einschnürung der Kristallbänder (mechanische Zwillingsbildung, sekundäre Translation) eingeleitet. Für den Endpunkt einer mittleren Verfestigungskurve ergeben sich (vgl. Tabelle 3) für die {100}-Fläche die Werte von 470% und 410 g/mm² für Grenzabgleitung (a) und Endschubfestigkeit (S_e), für die {110}-Fläche analog 620% und 350 g/mm².

Tabelle 3.

Grenzabgleitung und Endschubfestigkeit der Haupttranslationssysteme von Zinnkristallen.

$t = [001]$, $T = \{100\}$			$t = [001]$, $T = \{110\}$		
λ_0 (χ_0)	S_e g/mm²	a %	λ_0 (χ_0)	S_e g/mm²	a %
	450	599	64,0°	360	745
48,1°	465	520	(57,2°)	379	724
(47,8°)	407	434	48,2°	341	639
	372	360	(44,1°)	332	569
65,6°	410	500	56,3°	305	598
(65,0°)	394	505	(52,8°)	342	535
26,0°	398	385	52,2°	333	603
(25,0°)	390	391	(46,3°)		
58,9°	413	537	71,2°	316	625
(57,3°)	383	514	(59,3°)		
			51,0°	356	590
			(48,0°)		
	408	465		348	617

Für die [101]-Translation liegt noch keine sichere Bestimmung der Verfestigungskurven vor. Der Grund hierfür ist die Seltenheit einer zweifelsfrei nachgewiesenen reinen Translation nach diesen Systemen. Fig. 8

[1]) M. Polanyi u. E. Schmid, l. c.; für das „Erholungsdiagramm" des Zinnkristalls vgl. O. Haase u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **33**, 413, 1925.

stellt den Streubereich jener Kurven dar, denen eine Translation nach $t = [101]$, $T = \{101\}$ zugrunde liegt. Von den in Fig. 7 gezeigten Verfestigungskurven sind sie durch eine sehr viel stärkere Schubfestigkeitszunahme im Verlauf der Abgleitung unterschieden. Diese um so Vieles stärkere Verfestigung dürfte ein Hauptgrund für die Seltenheit des Auftretens von [101]-Translationen sein.

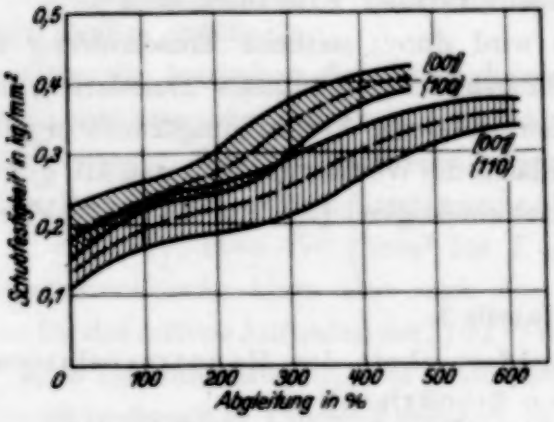


Fig. 7. Verfestigungskurven der Haupttranslationssysteme von Zinnkristallen.

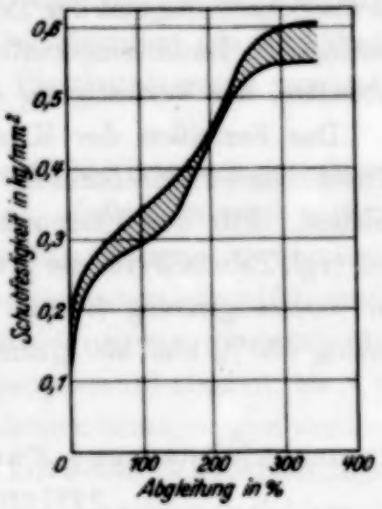


Fig. 8. Verfestigungskurven von Zinnkristallen mit $t = [101]$, $T = \{101\}$.

4. Einfluß der Temperatur. Die große Bedeutung der Versuchstemperatur für die Dehnung von Zinnkristallen ist schon früher hervorgehoben worden[1]). Hier seien einige weitere, mehr quantitative Angaben angefügt.

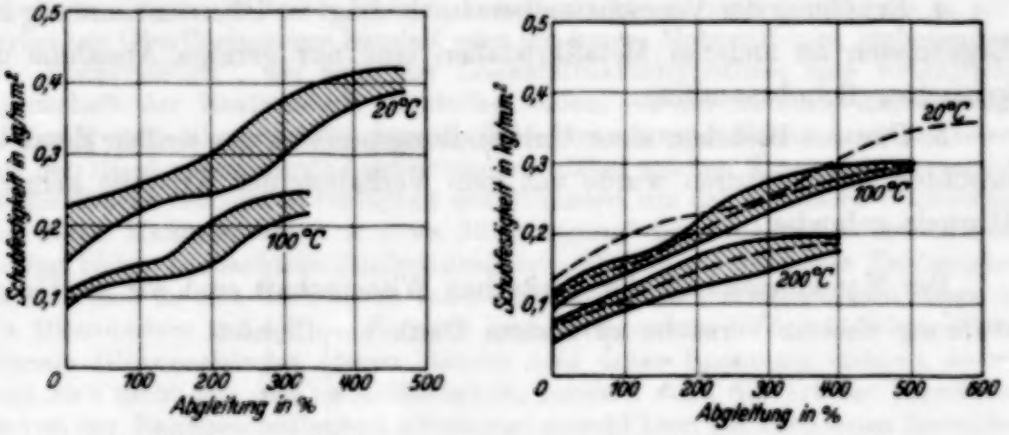
Zunächst sind auch bei 100 und 200° C die vier oben beschriebenen Translationssysteme beobachtet worden. Ein Unterschied gegenüber dem Verhalten bei 20° C besteht darin, daß das der Basisfläche benachbarte Orientierungsgebiet geringer und verwickelter Dehnung sich mit steigender Temperatur stark verbreitert. Während es bei Zimmertemperatur etwa eine Breite von 20° hat, ist die Breite bei 100° C auf etwa 25°, bei 200° C auf 30° angewachsen. Gerade die Kristalle mit besonders hoher Dehnbarkeit zeigen also bei höheren Temperaturen Abweichungen von dem einfachen Verhalten. Vielleicht hängt der Abfall der Plastizität polykristallinen Zinns bei Temperatursteigerung mit dieser Erscheinung zusammen.

Über die Temperaturabhängigkeit von kritischer Schubspannung und Verfestigungskurve können wegen der wenigen zugrunde liegenden Versuche erst ungefähre Angaben gemacht werden, die sich überdies nur auf die

[1]) M. Polanyi u. E. Schmid, l. c.

beiden [001]-Translationssysteme beziehen. Die Ausgangsschubfestigkeit der $\{001\}$-Ebene sinkt von 189 g/mm² bei 20° C auf etwa 100 g/mm² bei 100° C, die der $\{110\}$-Ebene von 133 g/mm² bei 20° C auf 107 g/mm² bei 100° C und etwa 70 g/mm² bei 200° C. Für die Verfestigungskurven gibt Fig. 9 ein ungefähres Bild. Bei etwa gleicher Neigung[1]) nimmt die erreichte Grenzabgleitung mit steigender Temperatur deutlich ab.

Schließlich sei mit Rücksicht auf Beobachtungen über Umwandlungspunkte des polykristallinen Zinns bei Temperaturen über 145° C[2]) noch



a) $t = [001]$, $T = \{100\}$. b) $t = [001]$, $T = \{110\}$.

Fig. 9. Einfluß von Temperaturerhöhung auf die Verfestigungskurven der Haupttranslationssysteme von Zinnkristallen.

hervorgehoben, daß wir im Verhalten der Kristalle keinerlei Anzeichen hierfür gefunden haben. Insbesondere zeigte eine Drehaufnahme eines Kristalls bei etwa 200° C außer einer starken allgemeinen Schwärzung des Films nur die auch bei 20° C auftretenden Kristallinterferenzen.

Zusammenfassung.

1. Eine erneute Untersuchung der Translation des weißen Zinns bestätigt zunächst die früheren Angaben über die beiden wichtigsten Translationssysteme ($t = [001]$; $T = \{100\}$ bzw. $\{110\}$). Welche der beiden Translationen eintritt, hängt von der Orientierung der Zugrichtung ab. In seltenen Fällen wurde auch Translation mit $t = [101]$ und $T = \{101\}$ bzw. $\{121\}$ beobachtet.

---

[1]) Vgl. das in Punkt 3 über Erholung Gesagte.

[2]) P. W. Degens, ZS. f. anorg. Chem. **63**, 207, 1909; M. Werner, ebenda **83**, 275, 1913; P. Saldau, ebenda **194**, 1, 1930.

2. Die Werte für die kritische Schubfestigkeit der verschiedenen Translationssysteme liegen alle in derselben Größenordnung. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Gleitfähigkeit und Belegungsdichte ist nicht erkennbar.

3. Mit zunehmender Abgleitung steigt die Schubfestigkeit der beiden Haupttranslationssysteme nur wenig an in Übereinstimmung damit, daß für den Zinnkristall 20° C bereits im Temperaturgebiet starker Kristallerholung liegt. Die Verfestigung eines [101]-Systems erfolgt erheblich steiler, wodurch die Seltenheit dieser Translation bedingt sein dürfte.

4. Erhöhung der Versuchstemperatur bedingt in Übereinstimmung mit Ergebnissen an anderen Metallkristallen eine nur geringe Abnahme der kritischen Schubspannung.

5. Für das Bestehen eines Umwandlungspunktes des weißen Zinns bei erhöhten Temperaturen wurde aus dem Verhalten der Kristalle keinerlei Hinweis gefunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung unserer Versuche zu bestem Dank verpflichtet.

Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit.

Von **E. Orowan** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Zur Erklärung der größenordnungsmäßigen Diskrepanz zwischen der theoretischen und der technischen Zerreißfestigkeit pflegt man anzunehmen, daß unsichtbare Materialfehler bzw. (bei Kristallen) Unregelmäßigkeiten des Gitters für die Herabsetzung der theoretischen Festigkeit verantwortlich sind. Es waren jedoch in keinem Falle eindeutige Anhaltspunkte dafür bekannt, ob es sich hierbei um Oberflächenrisse handelt oder um innere Materialfehler, insbesondere um „Lockerstellen", die nach der Lockerstrukturhypothese eine wesentliche Eigenschaft der Realkristalle darstellen sollen. — Zur Prüfung dieser Frage wurden breitere Glimmerblättchen mit Hilfe von schmalen Klemmen so zerrissen, daß der Rand spannungsfrei geblieben ist; dabei wurden Spannungen erreicht, die die übliche technische Festigkeit des Glimmers um das Zehnfache übertreffen und deren Maximalwert von etwa 32000 kg/cm² die höchste bei kristallinen Stoffen bisher beobachtete Zugfestigkeit ist. *Die übliche technische Zugfestigkeit des Glimmers ist also nicht durch innere „Lockerstellen", sondern durch Risse an den Blatträndern bedingt.* — Zerreißt man andererseits in der üblichen Weise schmale Glimmerbänder (deren Ränder also unter Spannung stehen), so erweist sich nicht nur die Zerreißfestigkeit, sondern auch die Art des Zerreißens als von der Randbeschaffenheit abhängig; sowohl hier, als auch beim Zerreißen mit der erwähnten Randentlastung kann man das Auftreten und die Wirkungsweise von Oberflächenrissen unmittelbar beobachten.

1. Die Kohäsion („theoretische Zerreißfestigkeit") von festen Körpern läßt sich bei heteropolaren Kristallen auf Grundlage der elektrostatischen Gittertheorie berechnen[1]); sonst aber allgemein nach einem von Polanyi[2]) herrührenden Verfahren aus der Oberflächenenergie und dem Elastizitätsmodul abschätzen. Beide Wege führen zu Ergebnissen, die um einige Zehnerpotenzen größer sind als die wirklich gemessene („technische") Zerreißfestigkeit; bei dem theoretisch und experimentell am sorgfältigsten untersuchten Steinsalz liegt z. B. die theoretisch ermittelte Kohäsion zwischen 20000 und 40000 kg/cm², während die auf einige Prozente genau reproduzierbare technische Festigkeit 20 kg/cm² beträgt[3]). Dadurch sind die beiden Grundprobleme der technischen Festigkeit gegeben:

1) Was verursacht die Diskrepanz zwischen der theoretischen und der technischen Festigkeit?

---

[1]) F. Zwicky, Phys. ZS. **24**, 131, 1923.

[2]) Siehe z. B. Auerbach-Hort, Handb. d. physikalischen u. technischen Mechanik, Bd. 4, 2. Hälfte, S. 7.

[3]) F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930. Siehe auch den unter Fußnote 2 angeführten Band des Handbuchs von Auerbach-Hort (Referat von A. Smekal).

2) Wenn nicht die Kohäsion selbst, welche sonstige Ursache bewirkt das Vorhandensein einer wohldefinierten technischen Festigkeit?

2. Es liegt nahe, die Verschiedenheit der theoretischen und der technischen Festigkeit auf die Kerbwirkung unsichtbarer Risse zurückzuführen. Die erste quantitative Untersuchung in dieser Richtung stammt von Inglis[1]); von einer technischen Fragestellung ausgehend hat er die Risse als elliptische Löcher in einer (gespannten) Platte schematisiert und die strenge Lösung dieses elastischen Problems berechnet. Ist c die große Halbachse der auf der Zugrichtung senkrecht stehenden Ellipse, ϱ der Krümmungsradius des spitzen Scheitels und $\overline{\sigma}$ die Spannung, die ohne Vorhandensein des Risses herrschen würde, so ergab sich die (im Kerbgrund auftretende) maximale Spannungserhöhung zu

$$\frac{\sigma}{\overline{\sigma}} = 2\sqrt{\frac{c}{\varrho}}. \tag{1}$$

Dieselbe Spannungserhöhung würde nach Inglis auch durch Oberflächenrisse von der Tiefe c entstehen.

Nach dieser Formel könnte die Spannung bei hinreichend scharfem Kerbgrund beliebig hohe Werte erreichen. In Wirklichkeit gibt es aber infolge des atomaren Aufbaues der Stoffe eine untere Grenze für den Krümmungsradius, die etwa von der Größenordnung der Atomabstände ist. Setzt man für ϱ den mittleren Atomabstand a ein, so erhält man für die größtmögliche Spannungserhöhung bei der Rißlänge $2c$ den Wert

$$\frac{\sigma}{\overline{\sigma}} = 2\sqrt{\frac{c}{a}}. \tag{1a}$$

Eliminiert man aus dieser Gleichung und aus der Abschätzungsformel von Polanyi

$$2\alpha = \frac{\sigma^2}{2E}a, \tag{2}$$

(α = Oberflächenenergie, E = Elastizitätsmodul) den Atomabstand a, so entsteht $\left(\text{bis auf den Faktor } \sqrt{\frac{2}{\pi}}\right)$ die bekannte Formel von Griffith[2]), die er aus (1) ohne atomistische Betrachtungen abgeleitet hat.

3. Griffith konnte die Richtigkeit seiner Formel durch Versuche mit künstlich erzeugten Rissen nachweisen und aus ihr die zur Überbrückung

[1]) C. E. Inglis, Transact. Inst. Naval Architects London **55** [1], 219, 1913.
[2]) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. (A) **221**, 180, 1920; II. Internat. Congr. for Appl. Mechanics, Delft 1924, S. 61.

der theoretischen und der technischen Festigkeit von Glas und Quarzglas erforderliche Rißlänge zu etwa 1 bis 2 μ berechnen. Damit ist es gelungen, die erste Grundfrage nach der Natur der technischen Festigkeit (vgl. § 1) bei diesen Stoffen befriedigend zu beantworten. Die zweite Frage, warum die technische Festigkeit einen so gut reproduzierbaren Wert hat, mit anderen Worten, warum die Länge der größten Risse immer so weitgehend konstant ist, bleibt allerdings noch vollkommen ungeklärt.

Versucht man die Formel (1a) z. B. bei Steinsalz oder bei Zinkeinkristallen anzuwenden, so erhält man Rißlängen, die in der Größenordnung von 0,1 bis 1 cm liegen, also größer sein können, als die Abmessungen des Kristalls selbst. Nun ist zwar die Rißlänge nicht unmittelbar maßgebend für die Beobachtbarkeit des Risses; wenn die Rißränder nicht klaffen, so daß ihr Abstand hinreichend tief unter der Wellenlänge des Lichtes liegt, können selbst zentimeterlange Risse unsichtbar bleiben. Doch kann es Risse, die länger sind, als der Kristall, nicht geben; man nimmt deshalb an, die Griffithsche Bruchtheorie sei in diesen Fällen nicht anwendbar. Da man diese Aussage in der Literatur meist in der Form trifft, die Griffithsche Theorie versage bei *Kristallen*, so sei hier nachdrücklich betont, daß „absurde" Griffithsche Rißlängen bei einem großen Teil der Kristalle höchstwahrscheinlich nicht auftreten; so dürfte in dieser Beziehung zwischen Glas und Quarzglas einerseits, Bergkristall, Glimmer (bei Beanspruchung parallel zur Hauptspaltebene) und Asbest (bei Beanspruchung in der Faserrichtung) andererseits kein Unterschied bestehen. *Das „Versagen" der Griffithschen Formel ist an das Vorhandensein einer (nicht in der Zugrichtung liegenden) Ebene merklicher Spaltbarkeit gebunden*, keineswegs aber allgemein an die Kristallinität.

4. Diese Schwierigkeit der Griffithschen Theorie war der eigentliche Ausgangspunkt der „Lockerstrukturhypothese" von A. Smekal[1]). Die Behauptung der Lockerstrukturhypothese besteht darin, daß die wirklichen Kristalle stets mit Fehlern behaftet sind, die mit einer gewissen Gesetzmäßigkeit auftreten und u. a. als Griffithsche Risse die mechanische Festigkeit bestimmen.

Daß die zum Teil unter sehr ungünstigen und unregelmäßigen Bedingungen entstandenen Kristalle, die uns zur Verfügung stehen, kein geometrisch ideales Gitter haben, ist von vornherein zu erwarten und in zahlreichen Fällen mit bloßem Auge sofort zu erkennen, wie z. B. beim Steinsalz an seiner meist vorhandenen makroskopischen Mosaikstruktur. Aller-

[1]) Siehe z. B. Auerbach-Hort, a. a. O.

dings wirkt *diese* (nicht immer vorhandene) Mosaikstruktur nicht festigkeitserniedrigend, sondern im Gegenteil *festigkeitserhöhend*. Doch gibt es in zahlreichen Fällen sicher auch Kristallfehler, die im Griffithschen Sinne wirksam sind, also Löcher bzw. Poren. Die für die Lockerstrukturhypothese entscheidende Frage ist nun die: *Ist die technische Festigkeit durch solche, als ein wesentliches Attribut des Kristalls aufzufassenden Lockerstellen bestimmt oder aber durch mehr zufällige Materialfehler bzw. Oberflächenrisse?* Es besteht ja die Möglichkeit, daß (durch andere als Festigkeitseigenschaften nachweisbare) Lockerstellen tatsächlich vorhanden sind, ihre Kerbwirkung aber die technische Zerreißfestigkeit des Kristalls nicht erklären kann. In der Tat werden wir sehen, daß die Festigkeit des Glimmers bei Zugbeanspruchung parallel zur Hauptspaltebene *nicht durch innere Fehlerstellen, also etwa Lockerstellen, sondern durch Oberflächenrisse* ganz bestimmter Art bedingt ist, daß also in diesem Falle eventuelle Lockerstellen beim mechanischen Verhalten des Materials keine Rolle spielen.

Man kann ferner von vornherein einsehen, daß die Lockerstellenhypothese die erwähnte Schwierigkeit der Griffithschen Theorie beseitigen kann. In der Griffithschen Formel ist außer der Inglisschen Spannungsfeldberechnung nur der Energiesatz enthalten; sie gibt die maximal mögliche Kerbwirkung einer Fehlerstelle bestimmter Länge an, gleichgültig, wie diese entstanden ist; sie gilt also für Lockerstellen ebenso, wie für andere Materialfehler. Auch von der Superposition der Kerbwirkungen mehrerer benachbarter Lockerstellen ist keine Abhilfe zu erwarten; die maximale Spannung im Kerbgrund nimmt außerordentlich rasch mit der Entfernung ab[1]), so daß zwei Risse, die ganz nahe zueinander liegen, praktisch einen einzigen Riß bilden müssen, wenn die Superposition ihrer Kerbwirkungen merklich sein soll. Wären zwei solche günstig liegenden Risse wirklich vorhanden, so würde die dünne Scheidewand zwischen ihnen schon bei kleinen Beanspruchungen aufplatzen und sie würden sich zu einem größeren Riß vereinigen. Hat dieser auch noch nicht die von der Griffithschen Formel verlangte Länge (z. B. einige Millimeter), so müssen in der unmittelbaren Nachbarschaft noch weitere Risse liegen, damit der Bruch stattfinden kann. Man sieht, daß auf diese Weise der größte Teil des Querschnittes aus Lockerstellen bestehen müßte; in diesem Falle wird erstens die Griffithsche Formel nicht mehr anwendbar, da die Kerbwirkung verschwindet und die Risse nur durch die verursachte Querschnittsschwächung wirken; zweitens wird dann eine Schlußfolgerung möglich, die experimentelle Prüfung gestattet und

[1]) C. E. Inglis, a. a. O.

durch bereits vorhandene Beobachtungen widerlegt wird. Sie soll sogleich im Anschluß an die sogenannte „Blockstrukturhypothese" betrachtet werden.

5. In ganz anderer Weise als die Griffithsche Theorie (einschließlich Lockerstrukturhypothese) will die „Blockstrukturhypothese" die Diskrepanz zwischen technischer und theoretischer Festigkeit erklären. Sie nimmt an, daß die Kristalle aus störungsfrei (ideal) gebauten „Blöcken" bestehen, in deren Innerem die Festigkeit ihren theoretischen Wert hat. Die Kohäsion *zwischen* den einzelnen Blöcken soll aber viel kleiner sein, nämlich eben die technische Festigkeit. Diese Hypothese verzichtet also auf die Heranziehung der Kerbwirkung; dafür wäre sie imstande, die Frage, warum die Festigkeit einen wohldefinierten Wert besitzt, zwanglos zu beantworten. Sie gestattet, wie erwähnt, gemeinsam mit einer Abart der Lockerstrukturhypothese, die die Zahl der Lockerstellen so hoch ansetzt, daß an Stelle der Kerbwirkung die Querschnittsschwächung tritt, einen Vergleich mit der Erfahrung. Ist nämlich die Kohäsion zwischen den Blöcken nur ein kleiner Bruchteil der Kohäsion des idealen Gitters, so muß (wegen der annähernd gleichbleibenden Reichweite der Gitterkräfte) auch die zum Zerreißen notwendige Arbeit, also die Oberflächenenergie, auf etwa den gleichen Bruchteil des theoretischen Wertes sinken. Es ist nun Obreimow gelungen, die Oberflächenenergie der Hauptspaltebene von Glimmer zu messen, indem er die zum Spalten erforderliche Arbeit bestimmt hat. Die Zugfestigkeit des Glimmers senkrecht zu dieser Fläche wurde noch nie gemessen; wegen der großen Neigung zum Zerblättern dürfte sie ziemlich niedrig sein. Jedenfalls wäre es sehr schwer, einen senkrecht zur Hauptspaltebene orientierten Probestab herzustellen; wahrscheinlich würde er schon während der Bearbeitung zerbrechen. Nach der Blockstrukturhypothese müßte man also eine recht niedrige Oberflächenenergie erwarten. Demgegenüber ergibt sich nach der Obreimowschen Methode der außerordentlich hohe Wert von 4500 erg/cm² [1]). Auch die Versuche von Kusnezow und Kudrjawzewa [2]) an Steinsalz, die allerdings nur eine obere Schranke für die Oberflächenenergie liefern, scheinen darauf hinzuweisen, daß der gittertheoretisch berechnete Wert der Oberflächenenergie richtig ist, während die technische Festigkeit, wie erwähnt, hier nur ein Tausendstel der theoretischen ist. Nur die Zerreiß*festigkeit* ist also kleiner, als beim idealen Gitter bzw. beim

[1]) Der in der Obreimowschen Arbeit (für Vakuum) angeführte Wert von 20000 erg/cm² muß durch den bei Richtigstellung des Ausdrucks für das Querschnittsträgheitsmoment der Spaltlamelle hinzutretenden Faktor 4 dividiert werden; der Wert 4500 ergibt sich aus genaueren Messungen des Verfassers. (Näheres in einer folgenden Mitteilung.)

[2]) W. D. Kusnezow u. W. M. Kudrjawzewa, ZS. f. Phys. **42**, 302, 1927.

fehlerlosen Material, nicht aber die Zerreiß*arbeit*; die niedrige technische Festigkeit muß demnach von ungleichmäßiger Spannungsverteilung herrühren, im Gegensatz zur Auffassung der Blockstrukturhypothese und der letzterwähnten Abart der Lockerstrukturhypothese. Natürlich darf man diese Beispiele nicht ohne weiteres verallgemeinern; Steinsalz gehört aber zu den durch Schlag am leichtesten spaltbaren Kristallen, so daß die Oberflächenenergie, wenn irgendwo, dann hier die von der Blockstrukturhypothese verlangte Unterschreitung des theoretischen Wertes zeigen müßte.

6. Zusammenfassend kann man sagen, daß heute nur die Kerbwirkungsauffassung, also die Griffithsche Theorie als eine mögliche Grundlage zur Erklärung der technischen Festigkeit erscheint. Ihre beiden Hauptschwierigkeiten sind:

1) Die sehr großen Rißlängen, die die Griffithsche Formel bei gut spaltbaren Kristallen verlangt;

2) Die mangelnde Möglichkeit zur Erklärung der Konstanz der technischen Festigkeit.

Beide Schwierigkeiten scheinen darauf zurückzuführen zu sein, daß man von der Natur und der Entstehung der Griffithschen Risse keine Vorstellung hat.

Der erste Schritt zur Aufklärung der Natur der Risse müßte nun sein, festzustellen, ob die für das vorzeitige Zerreißen verantwortlichen Risse *innere* Fehler sind (wie die Lockerstrukturhypothese behauptet) oder *Oberflächenrisse*. Zur Beantwortung dieser Frage hat Joffé zwei bekannte Versuche unternommen, die aber nicht zur gewünschten Entscheidung geführt haben. Bei dem einen Versuch hat er Steinsalzstäbe zerrissen, während ihre Oberfläche durch gleichzeitiges Ablösen in Wasser fortwährend erneuert wurde. Dabei steigt die Zugfestigkeit auf den 20fachen Betrag[1]); dieser „Joffé-Effekt" ist aber so verwickelt, daß seine Deutung noch umstritten ist. Möglicherweise entsteht er *nicht* durch eine Ablösung von Oberflächenrissen. Bei seinem zweiten Versuch hat Joffé eine Steinsalzkugel zuerst in flüssige Luft und dann unmittelbar in geschmolzenes Blei getaucht; die Kugel konnte die hierbei auftretenden Wärmespannungen, die nach der von Joffé benutzten Berechnung etwa ein Drittel der theoretischen Festigkeit betragen sollten, aber nur im Kugelinneren als Zugspannungen auftraten, ohne Bruch aushalten. Doch erfolgen, wie Polanyi es bemerkt hat, bei diesen Spannungen schon plastische Deformationen, die die Spannungsverteilung abflachen; da man sie nicht näher

[1]) E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929; G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932.

kennt, kann man auch aus diesem Versuch keine sicheren Folgerungen ziehen.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß es beim Glimmer möglich ist, mit Hilfe eines einfachen Kunstgriffes zu einer eindeutigen Beantwortung dieser Frage zu gelangen und darüber hinaus manchen interessanten Einblick in den Mechanismus des Zerreißens zu gewinnen.

Glimmer verdankt seine ausgezeichnete Spaltbarkeit, wie der Versuch von Obreimow zeigt, nicht einer besonders kleinen Trennungsarbeit (Oberflächenenergie) längs seiner Hauptspaltebene, sondern wohl nur seiner hohen Festigkeit *senkrecht* zu dieser; dadurch kann man das Blättchen beim Spalten stark krümmen, ohne daß es senkrecht zur Spaltebene einreißt.

Fig. 1. Belastete Glimmerlamelle mit spannungsfreiem Rand.

Wenn nun die Hauptspaltebene mechanisch so widerstandsfähig ist, dann ist zu erwarten, daß die Zugfestigkeit von Glimmerblättchen, falls sie durch Oberflächenrisse und nicht durch innere Lockerstellen erzeugt wird, durch Risse an den *Blatträndern* bestimmt ist. Auch die Hauptspaltebene mag Risse enthalten oder während des Zugversuchs bekommen; diese sollten aber kleiner sein und erst bei höheren Spannungen zum Bruch führen. Gelingt es also, ein Blatt Glimmer so zu zerreißen, daß die Ränder spannungsfrei bleiben, so müßte es eine erhöhte Festigkeit zeigen. Nun gibt es hierfür eine sehr einfache Möglichkeit. Man braucht nur die Breite des Blattes größer zu wählen als die Klemmen des Zerreißapparates sind. (Diese Maßnahme soll im folgenden als Einspannung mit „Schutzrand" oder mit „Randentlastung" bezeichnet werden.) Der dabei entstehende Spannungszustand hat nichts mit dem (gleichen Randbedingungen entsprechenden) ebenen Spannungszustand zu tun; schon bei kleiner Belastung biegen sich die Blatträndер rinnenförmig hoch (Fig. 1), wobei ihre zur Zugrichtung senkrechte Wellung zeigt, daß sie vollkommen entspannt sind. Der unter Spannung stehende Teil des Blattes ist höchstens 10 bis 15% breiter als die Klemmen des Apparates. Die im folgenden angegebenen Zerreißspannungen sind durch Division der Zugkraft durch Lamellendicke

mal Klemmenbreite berechnet; da die Spannungsverteilung nicht ganz gleichmäßig ist, dürfte die tatsächlich ausgehaltene Beanspruchung eher etwas höher sein, als die so berechnete pauschale Spannung.

Auf diese Weise bietet Glimmer die Möglichkeit, den Einfluß bestimmter Oberflächen zu eliminieren; man hat dabei den Vorteil, daß keine unkontrollierbaren Einflüsse chemischer oder plastischer Art das Resultat beeinträchtigen können, wie z. B. beim Zerreißen von Steinsalz unter Wasser.

Die Versuchsanordnung.

7. Die Versuche wurden mit einem Schopperschen Zerreißapparat der üblichen Bauart ausgeführt. Dieser wurde nicht maschinell, sondern, um Erschütterungen zu vermeiden, mit der Hand angetrieben. Die Versuchsdauer betrug einige Minuten.

Zu den ersten Versuchen wurden einfache Klemmen, wie sie in Fig. 1 zu sehen sind, benutzt. Sie bestanden aus je zwei Stahlplatten von 6 mm Dicke und 20 mm Breite, die mit einer Knebelschraube aneinandergepreßt wurden; ihre Enden waren an zwei pinzettenartig verlöteten Messingstreifen befestigt. Zwischen diesen Klemmen und den ursprünglichen Backen des Zerreißapparates war noch zur Erreichung freier Einstellbarkeit je ein Drahtbügel eingeschaltet.

Das Einspannen der Glimmerfolien in diese Klemme geschah folgenderweise. Die unteren Backen der Klemmen wurden in einen Schraubstock eingespannt, so daß sie in der richtigen Entfernung einander gegenüberlagen. Dann wurde die Glimmerfolie auf sie aufgelegt und die oberen Backen durch Festziehen der Knebelschraube angepreßt. Ein großer Teil der Versuche mit dem erwähnten Schutzrand wurde mit diesen Klemmen gemacht. Die freie Länge der Probe war 15 bis 30 mm.

Diese Klemmen versagten aber bei dünneren Lamellen (etwa $^1/_{100}$ mm und darunter), sowie bei nicht sehr dicken Bändern *ohne* Schutzrand; oft gingen die Blätter schon während des Einspannens zugrunde, und in der Mehrzahl der übrigen Fälle rissen sie im Zerreißapparat vorzeitig infolge offensichtlich mangelhafter Zentrierung. Da Glimmer wegen seiner Starrheit (Elastizitätsmodul 2300000 kg/cm^2) sehr empfindlich gegen Zentrierungsfehler ist, infolge der zum Einspannnen notwendigen großen Kräfte aber besonders schwer zu zentrieren ist, wurde nach vielen Versuchen eine justierbare Fassung ausgebildet, die es erlaubt, jede bereits eingespannte Folie vor Ausführung des Versuchs genau zu zentrieren.

Fig. 2 zeigt diese Fassung; sie besteht aus einer Grundplatte 1 von niedrigem U-förmigem Querschnitt aus gefrästem Stahl; an ihr ist die

untere Backe der oberen Klemme 3 fest angeschraubt. Die Verlängerung dieser unteren Backen trägt einen Knopf 2, an dem über einen zwischengeschalteten Drahtbügel die obere Zugklemme des Zerreißapparates angreift. Die obere Backe der Klemme 3 kann mit Hilfe der Mutterschraube 4 angepreßt werden. Gegen Verdrehung ist sie mit zwei Prisonstiften gesichert. Die Breite der Klemmen beträgt auch bei dieser Fassung 20 mm.

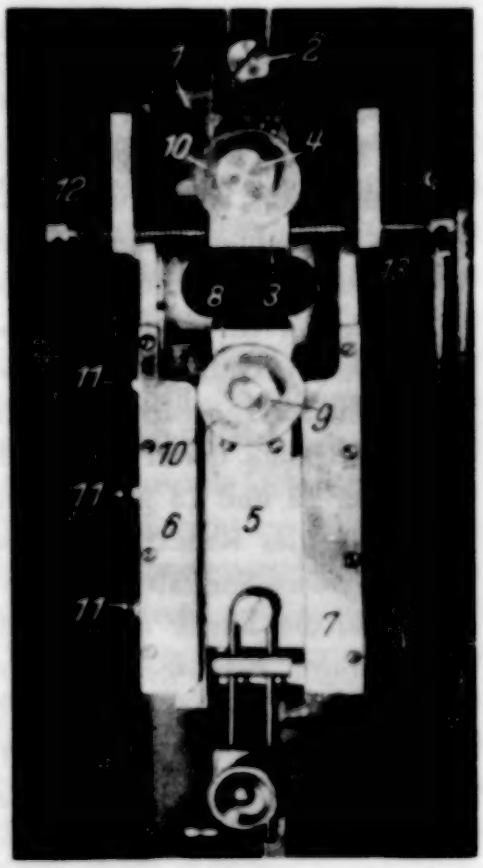


Fig. 2. Justierbare Fassung.

Die untere Klemme der Fassung bewegt sich mit Hilfe einer Kugellagerung in der U-förmigen Grundplatte. Hierzu ist ihre untere Backe als Vorsprung eines breiteren Schlittens 5 ausgebildet. Dieser Schlitten ist eine 6 mm starke rechteckige Stahlplatte; über ihre Seitenränder sind U-förmige Kugellagerkäfige geschoben, die je drei Reihen von Stahlkugeln enthalten, welche den Schlitten von unten, von oben und von der Seite führen. Jede Reihe enthält 17 Kugeln von 2 mm Durchmesser, so daß der Schlitten insgesamt durch 102 Kugeln geführt wird. Die Kugellagerkäfige sind U-förmig gebogene Messingblechstreifen, deren drei Seiten außen von aufgelöteten Messingblechstreifen bedeckt sind. In jeder der auf diese Weise verdoppelten Seiten wurde eine Reihe von Löchern gebohrt, deren Durchmesser etwas kleiner als diejenigen der Kugeln sind; die Löcher wurden dann auf der einander zugekehrten Seite der Blechstreifen versenkt, so daß die Kugeln in doppelkegelförmigen Hohlräumen sitzen.

Die Deckplatten 6 und 7 halten den Schlitten in der Grundplatte fest. Die ebenfalls durch zwei Prisonstifte gegen Verdrehung gesicherte obere Backe 8 der unteren Klemme wird mit der Mutterschraube 9 angepreßt; den (auf der Rückseite befindlichen) Kopf dieser Mutterschraube kann man von unten her durch eine Öffnung der Grundplatte hindurch mit einem Steckschlüssel fassen, so daß man die bewegliche untere Klemme festziehen kann, ohne die Kugellagerführung zu belasten. Um das beim Fest-

ziehen von der Mutterschraube auf die Backen übertragene Drehmoment möglichst zu verkleinern, sind an Stelle von Unterlegscheiben kleine Längskugellager 10 verwendet.

Zum Einspannen wurde die Glimmerfolie zuerst in der unteren (am Schlitten befindlichen) und dann in der oberen Klemme festgeschraubt. Dabei tritt mit dem Anziehen der Schrauben immer eine winzige Verdrehung der Backen gegeneinander ein; ist die Lage der Folie nach Festziehen der unteren Klemme fixiert, so erleidet sie beim Festziehen der oberen Klemme eine Verziehung, weil sie von der sich gegen die Grundplatte verdrehenden oberen Backe etwas mitgenommen wird. Diese Verziehung, die sich leicht nachweisen läßt, wenn man das an der Folie gespiegelte Bild eines Fensterkreuzes betrachtet, verursacht eine ungleichförmige Spannungsverteilung und damit eine Fälschung der Meßergebnisse. Nachdem alle Maßnahmen, sie von vornherein zu vermeiden, sich wegen der zum Festklemmen erforderlichen großen Kräfte als wirkungslos erwiesen haben, wurde die Verziehung nach erfolgter Einspannung dadurch beseitigt, daß die obere Backe der oberen Klemme durch die an ihren Seitenflächen angreifenden Knebelschrauben 12 und 13 in ihre richtige Lage zurückgedreht wurde, bis die Verzerrung des Reflexbildes verschwunden ist.

Besondere Sorgfalt verlangte die Wahl des Backenfutters; bei hartem Futter ist der Druck ungleichmäßig; weiches Futter (Blei, Holz, Pappe) wird dagegen herausgequetscht und nimmt die Glimmerfolie mit; dabei wird diese zwischen den Backen einer so starken Zugspannung unterworfen, daß sie manchmal schon während des Einspannens, meist aber am Anfang des Zugversuches in der Klemme reißt. Deshalb wurde ein aus zwei Schichten zusammengesetztes Futter verwendet; es bestand aus $^3/_4$ mm starkem, vorher mit einigen tausend Atmosphären zusammengepreßtem Nußholzfournier, auf dem eine einige zehntel Millimeter starke Glimmerscheibe aufgeklebt war. Dieses Futter ist senkrecht zu seiner Fläche nachgiebig, tangential dagegen starr.

8. Ausgangsmaterial war ausgewählter indischer Muskovitglimmer (Ruby Mica); Einschlüsse oder Fehler waren nicht zu beobachten. Die $^1/_3$ bis $^2/_3$ mm starken Tafeln wurden zunächst mit einer Diamantensäge, wie sie zum Schneiden von Gesteinen verwendet wird, in rechteckige Streifen zerschnitten; sie wurden, um Zerblättern zu vermeiden, ganz sanft, fast nur durch ihr eigenes Gewicht an die rotierende Scheibe gedrückt. Von diesen rechteckigen Streifen wurden die zu den Zugversuchen verwendeten, $^1/_{200}$ bis $^1/_{12}$ mm dicken Blätter abgespalten; das Spalten wurde mit einer Rasierklinge eingeleitet, dann aber die Lamelle mit der Hand abgezogen,

um eine Berührung der zu beanspruchenden Teile zu vermeiden. Beim Spalten entstehen oft Treppen, die als leicht gekrümmte kratzerartige Linien erscheinen. Blätter, die solche enthielten, wurden nicht verwendet.

9. Die Dicke der Blätter wurde mit einem Zeissschen Optimeter gemessen; ein Skalenteil entspricht 1 μ. Der Beobachtungsfehler ist höchstens ± 0,1 μ, da die Messungen innerhalb der Ablesungsgenauigkeit reproduzierbar sind.

Bei der Dickenmessung bzw. der Querschnittsberechnung ist es notwendig, folgende Erscheinung zu berücksichtigen, die weiter unten ausführlich erörtert werden soll. Außer den Lamellen mit „Schutzrand" wurden noch Zugversuche gemacht mit zwei verschiedenen Arten von Glimmerbändern (deren Breite, wie die der Klemmen, 20 mm war): erstens mit solchen, die unmittelbar aus 20 mm breiten Streifen gespalten wurden, deren Ränder also von der Diamantensäge erzeugt wurden (Lamellen mit „geschliffenem Rand"); zweitens mit Bändern, deren Ränder nach dem Spalten mit der Schere beschnitten wurden. Bei Lamellen mit Schutzrand und Bändern mit geschnittenem Rand bilden sich nun im Laufe des Zugversuches quer zur Spannungsrichtung verlaufende Oberflächenrisse, die oft eine Abschälung der betroffenen Oberflächenschicht zur Folge haben. Damit ist eine Verkleinerung des tragenden Querschnittes verbunden; man kann also die Zugfestigkeit entweder auf den Anfangsquerschnitt oder auf den Endquerschnitt beziehen. Bei den Versuchen mit Schutzrand, deren Aufgabe die Feststellung der höchsten Zugspannung ist, die Glimmer überhaupt ertragen kann, ist vorwiegend die Rechnung mit dem Endquerschnitt von Interesse. Bei den Bändern mit geschnittenem Rand, deren Festigkeit viel niedriger ist, kommt es darauf an, wie diese technische Festigkeit zustande kommt; hier sind also beide Zahlen gleich wichtig.

Nicht immer gelingt es allerdings, den Endwert der Lamellendicke auch nur angenähert zu ermitteln; oft „verheilt" die abgeblätterte Oberflächenschicht im weiteren Verlauf des Versuchs so vollkommen mit der übrigen Lamelle, daß es nicht mehr möglich ist, sie voneinander zu trennen (s. weiter unten). Aber auch wenn die Trennung gelingt, ist es höchst unsicher, ob dabei wirklich der durch Oberflächenrisse entstandene kleinste Querschnitt getroffen wurde. In diesem Sinne stellen die errechneten Werte nur untere Schranken für die Zugfestigkeit dar.

10. Die Zugfestigkeit des Glimmers ist in der üblichen Weise von Rinne[1]) bestimmt worden. Er hat 15 mm breite, einige zehntel Millimeter

[1]) F. Rinne, Centralbl. f. Miner., Geol. u. Paläont. 1902, S. 262.

starke, mit der Schere geschnittene Bänder zerrissen und fand als Mittelwert aus vier Messungen die Zugfestigkeit von 3110 kg/cm², wenn die Hauptlinie der Schlagfigur parallel zur Zugrichtung orientiert war, und 2520 kg/cm², wenn sie senkrecht auf der Zugrichtung stand. (Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen, von denen ein Teil auch unter ähnlichen Bedingungen gemacht wurde, konnte eine Orientierungsabhängigkeit *nicht* gefunden werden.) Ungefähr dieselbe Zugfestigkeit erhielten neulich Joffé und Walther[1]), ebenfalls an schmalen, mit der Schere geschnittenen Bändern.

11. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse von *Zugversuchen an Lamellen mit Schutzrand* dar. Sie enthält nur einen Teil der Versuche, nämlich diejenigen, die besonders regelmäßig abgelaufen sind. Versuche, bei denen die Bruchstelle unmittelbar an der einen Klemme lag oder bei denen man vor dem Zerreißen eine Unregelmäßigkeit der Spannungsverteilung beobachten konnte, sind nicht berücksichtigt. Die Versuchsergebnisse sind in zeitlicher Folge eingetragen; die gemessenen Werte der Zugfestigkeit erhöhen sich im Mittel mit der fortschreitenden Verbesserung der Versuchstechnik.

Bei allen Lamellen war die Hauptlinie der Schlagfigur parallel zur Zugrichtung orientiert; einige in der Tabelle nicht angeführte Versuche mit senkrecht orientierten Lamellen lieferten Werte der Zugfestigkeit, die im Mittel etwas niedriger waren, wahrscheinlich infolge kleiner Unregelmäßigkeiten beim Zerreißen; der Unterschied ist aber viel kleiner als die Streuung der Werte untereinander.

Tabelle 1.

Zugversuche an Lamellen mit Schutzrand.

Versuchsnummer	Lamellendicke in $^1/_{100}$ mm	Zugfestigkeit kg/cm²
B 1	1,03	17 800
B 2	1,13	20 100
B 5	1,20	20 400
B 7	0,96	18 500
B 8	0,88	19 100
B 9	0,88	17 800
B 10	1,21—1,02	32 400
B 11	1,31	24 100
D 1	1,25	26 200
D 2	0,75—0,4	23 000
D 3	1,20	32 000
D 4	1,15	27 200

[1]) A. Joffé u. A. Walther, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 132, 1932.

Die beiden doppelten Angaben der zweiten Spalte beziehen sich auf Anfangs- und Enddicke der Lamellen; in den übrigen Fällen war die Abblätterung der Oberflächenschicht nicht so weitgehend, daß die Ermittlung der Enddicke möglich gewesen wäre. Bei der Lamelle *D* 4 verheilte die merklich abgeblätterte Oberflächenschicht wieder mit der Lamelle, so daß die Messung der Enddicke auch hier nicht gelungen ist; der angegebene Festigkeitswert ist auf den Angfangsquerschnitt bezogen, also zu klein. In den anderen Fällen ist die Zugfestigkeit aus dem Endquerschnitt berechnet.

Die höchste Festigkeit von Lamellen mit Schutzrand ist nach Tabelle 1 rund *zehnmal so groß*, wie die von Rinne sowie von Joffé und Walther bestimmte technische Zugfestigkeit; da hier chemische Einwirkungen, wie beim Joffé-Effekt, nicht in Frage kommen und die zerrissenen Lamellen auch keine Spur plastischer Formänderung zeigen, ist damit der Nachweis erbracht, daß *die technische Festigkeit des Glimmers* (genauer, die Zugfestigkeit von Glimmerbändern) aus der theoretischen Festigkeit durch *Störungen an den Blatträndern hervorgeht*; werden diese durch den Schutzrand ausgeschaltet, so steigt die Zugfestigkeit auf das Zehnfache, weil die in diesem Fall allein übrigbleibende Begrenzung des gespannten Materials, die Hauptspaltebene, Störungen (Rissen) gegenüber viel widerstandsfähiger ist.

Bei diesen hohen Spannungen bewirkt die im Augenblick des Zerreißens vorhandene große elastische Energie oft ein explosionsartiges Auseinanderfliegen der ganzen Lamelle; dieselbe Erscheinung hat Griffith bei seinen Versuchen an frisch gezogenen Glas- und Quarzglasstäben beobachtet. Hierbei entstehen oft Bruchstücke, die allseitig kristallographisch begrenzt sind durch die Linien der Schlagfigur: eine besonders augenfällige Bestätigung dafür, daß die Linien der Schlagfigur tatsächlich unvollkommene Spaltebenen des Glimmers darstellen. Die übrigbleibenden Rißränder sind meist vollkommen zerfranst, wobei die erwähnten zur Hauptspaltebene (fast) senkrechten Spaltebenenscharen der Schlagfigur deutlich zu erkennen sind (Fig. 3).

12. Tabelle 2 enthält die *Ergebnisse von Zugversuchen an* 20 mm *breiten Glimmerbändern mit „geschliffenem" Rand*, die also unmittelbar durch Abspalten aus den mit der Diamantensäge geschnittenen Streifen hergestellt wurden. Fig. 4 zeigt den Rand einer solchen Lamelle bei 50facher Vergrößerung (nur der mittlere Teil ist scharf eingestellt); die schleifende Wirkung der Diamantenkörner besteht in einer mikroskopisch feinen Abbröckelung.

Auch in Tabelle 2 sind die Meßergebnisse in chronologischer Folge eingetragen; die ersten Messungen der Reihe *C* wurden mit den einfachen Klemmen (Fig. 1) gemacht, die Reihe *E* dagegen mit all den oben be-

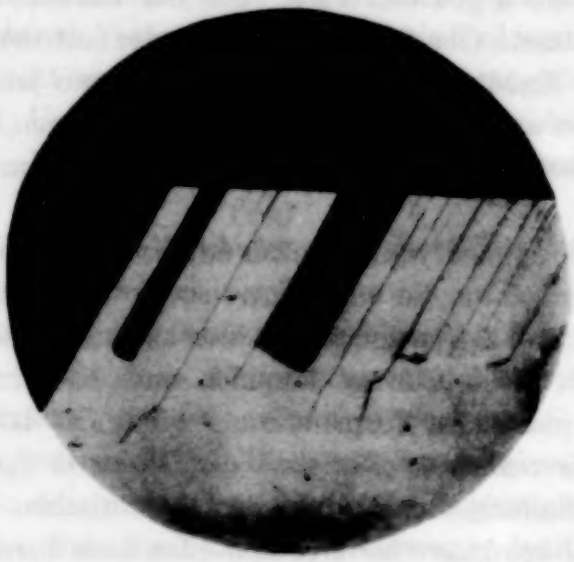


Fig. 3. Kristallographisch begrenzter Bruchrand eines Glimmerblättchens. (50 mal, gekreuzte Nicols).

Fig. 4. „Geschliffener" Rand eines Glimmerbandes (135 mal).

schriebenen Vervollkommnungen (justierbare Klemme, Kugellagerunterlegscheibe und zweischichtiges Backenfutter).

Die mittlere Zugfestigkeit aller *parallel* orientierten Lamellen der Tabelle 2 ist 2750 kg/cm², diejenige der senkrecht orientierten 2660 kg/cm².

Mittelt man nur die Ergebnisse der besonders zuverlässigen Meßreihe *E*, so erhält man 2640 kg/cm² für die parallele, 2850 kg/cm² für die senkrechte Orientierung. Doch zeigen Fig. 5 und 6, daß diese Mittelwerte keine absolute, von der Lamellendicke unabhängige Bedeutung haben. In diesen Abbildungen sind die Meßergebnisse der Tabelle 2 in Abhängigkeit von der Lamellendicke aufgetragen; Fig. 5 enthält alle Werte der Tabelle, Fig. 6 nur die besonders zuverlässige Meßreihe *E*. *Die Punkte der Reihe E liegen*

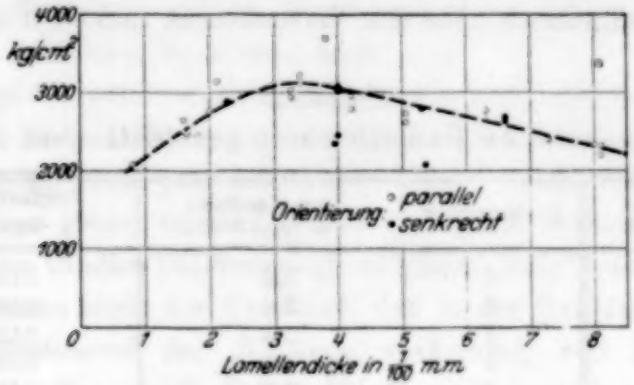


Fig. 5.

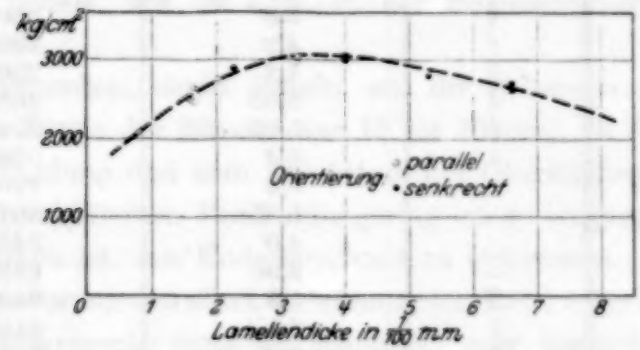


Fig. 6.

überraschend genau auf einer Kurve, die zwischen 0,03 *und* 0,04 mm *Dicke ein Maximum der Festigkeit ergibt.* Der Maximalwert beträgt etwa 3050 kg/cm². Nach kleineren und größeren Dicken hin fällt die Festigkeit ab; deshalb hat die Angabe einer mittleren Festigkeit nur einen relativen Sinn. Man erkennt auch, daß die Festigkeit von der Orientierung nicht merklich abhängt; die Verschiedenheit der oben angegebenen Mittelwerte ist eine Folge der zufälligen Verteilung der Proben auf verschiedene Lamellendicken.

13. Besonders aufschlußreich in bezug auf die Natur der technischen Festigkeit ist der Vergleich der beiden Schaubilder Fig. 5 und 6. Durch Hinzunahme der weniger präzisen Messungen der Reihe *C* bleibt die Kurve offensichtlich ungeändert, nur die Streuung der Meßpunkte wird außerordentlich viel größer. Dabei ist es auffallend, daß die Streuung nicht nur nach unten, sondern auch nach oben hin erfolgt. Das ist nicht vereinbar mit der bisher stets als selbstverständlich angesehenen Annahme, daß die Zerreißfestigkeit durch ungleichförmige Spannungsverteilung u. ä. nur *erniedrigt* werden könnte. Aus den Versuchen an Lamellen mit Schutzrand

Tabelle 2.

Zugversuche an Lamellen mit geschliffenem Rand.

Versuchsnummer	Orientierung	Lamellendicke in $^1/_{100}$ mm	Zugfestigkeit kg/cm²
C 1	∥	3,4	3160
C 2	∥	3,4	3160
C 3	∥	3,4	3130
C 4	∥	8,0	2340
C 5	∥	7,3	2400
C 8	∥	7,0	2520
C 9	∥	8,1	2200
C 10	∥	8,1	3380
C 10a	∥	8,1	2320
C 15	∥	3,8	3500
C 18	∥	4,2	2950
C 19	∥	4,2	2800
C 20	∥	5,05	2630
C 21	∥	5,05	2740
C 24	∥	6,3	2780
C 24a	∥	6,3	2700
C 26	⊥	5,35	2070
C 28	⊥	4,0	2450
C 32	⊥	3,95	2350
C 37	∥	1,8	2480
C 41	∥	2,1	3150
E 3	∥	2,0	2760
E 4	∥	1,65	2470
E 5	∥	1,6	2500
E 6	∥	3,25	3050
E 7	∥	3,25	2950
E 8	∥	1,6	2660
E 10	∥	0,8	2090
E 11	⊥	2,25	2880
E 13	⊥	6,6	2640
E 14	⊥	6,6	2680
E 15	⊥	4,0	3020
E 16	⊥	4,0	3050
E 17	⊥	5,3	2800

∥ bedeutet: Hauptlinie der Schlagfigur *parallel* zur Zugrichtung, ⊥ bedeutet: Hauptlinie der Schlagfigur *senkrecht* zur Zugrichtung.

folgt aber unmittelbar, daß beim Glimmer auch die entgegengesetzte Wirkung eintreten kann. Tritt bei einer ungleichförmigen Spannungsverteilung die größte Spannung am Rande auf, so wird die Tragfähigkeit natürlich herabgesetzt; ist aber die Spannung in der *Mitte* des Bandes am größten (was z. B. dadurch eintreten kann, daß die Klemme an den Seiten etwas nachgibt, wenn die Backen beim Polieren ein wenig konvex geworden sind, oder wenn der in der Mitte angreifende Druck der Klemmschraube sich nicht gleichmäßig verteilt), so treten Spuren eines Schutzrandeffektes auf, da ja für das Zerreißen nur die Randspannung maßgebend ist, die jetzt unterhalb der mittleren Spannung liegt.

Fig. 6 zeigt besonders eindringlich, *daß durch Oberflächenrisse bestimmter Art* (in diesem Falle sind sie gegeben durch den Bearbeitungsvorgang mit der Diamantensäge) *eine ganz scharf definierte technische Festigkeit entstehen kann. Wie* diese genau reproduzierbare Festigkeit entsteht, d. h. warum die größten Risse in allen Bändern so genau gleich „lang" sind, ist noch nicht verständlich, wenn auch der Umstand, daß in der Griffithschen Formel nur die *Quadratwurzel* der Rißlänge vorkommt, von besonderer Bedeutung sein dürfte. Doch liefert Fig. 6 wenigstens den Nachweis, *daß* eine scharfe Zerreißfestigkeit durch Oberflächenrisse zustande kommen *kann* und nicht erst einer Begründung durch strukturelle Eigenschaften des Kristalls bedarf, wie es z. B. in der Blockstrukturhypothese versucht wurde.

14. Bei Lamellen, *deren Ränder mit der Schere beschnitten wurden* (Tabelle 3; die Breite der Bänder war 19 bis 20 mm), ist die Neigung zur Oberflächenrißbildung und zum Abblättern der Oberflächenschicht, die bei Bändern mit geschliffenem Rand sehr gering ist, so ausgesprochen, daß es hier meist möglich ist, den Endquerschnitt zu bestimmen. Fig. 7 zeigt bei 50facher Vergrößerung den stark zertrümmerten Rand einer solchen Lamelle vor dem Zerreißversuch; trotz der scheinbar sehr unregelmäßigen Randbeschaffenheit ist die Streuung der Meßwerte klein, sogar etwas kleiner als bei den entsprechenden Meßreihen der Tabelle 2 (geschliffener Rand).

Die Festigkeit der Bänder mit geschnittenem Rand ist erheblich größer als die der Bänder mit geschliffenem Rand. Bezieht man die Zerreißfestigkeit auf den Anfangsquerschnitt, so ergibt Tabelle 3 eine mittlere Festigkeit von 4210 kg/cm², also über anderthalbmal soviel, wie die mittlere Festigkeit bei geschliffenem Rand. Bezieht man sie auf den (nicht in allen Fällen ermittelbaren) Endquerschnitt, so ist sie im Mittel gar $2^1/_2$mal so hoch wie bei Bändern mit geschliffenem Rand, nämlich 6840 kg/cm². *Je nach der Randbeschaffenheit erhält man also bei Glimmerbändern ohne Schutzrand*

zwei verschiedene wohldefinierte technische Festigkeiten, die beide tief unter der mit Schutzrand erreichbaren Festigkeit liegen. Damit ist sichergestellt, daß die technische Festigkeit des Glimmers durch die Randbeschaffenheit bestimmt ist und daß je nach dem Bearbeitungsvorgang bei der Erzeugung des Randes verschiedene wohldefinierte Festigkeiten entstehen. Wird die

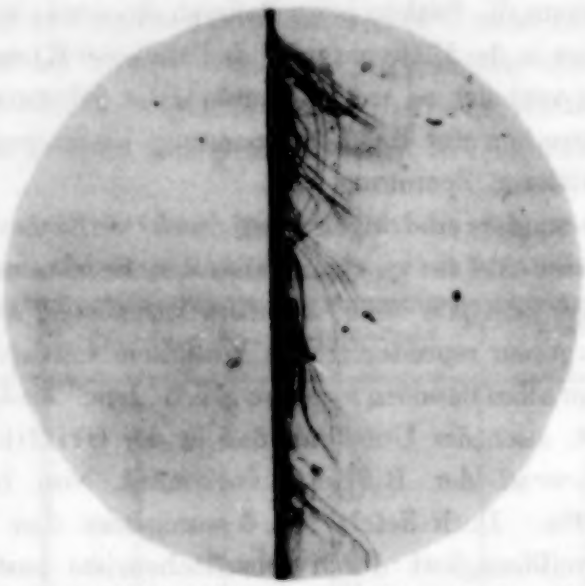


Fig. 7. „Geschnittener" Rand eines Glimmerbandes (50 mal).

Wirkung der Randrisse durch einen Schutzrand ausgeschaltet, so müssen die den Bruch herbeiführenden Risse an der viel widerstandsfähigeren Hauptspaltebene entstehen; die Festigkeit wird dadurch um eine Zehnerpotenz höher.

Tabelle 3.
Zugversuche an Lamellen mit geschliffenem Rand.

Versuchsnummer	Orientierung	Dicke in $^1/_{100}$ mm		Zugfestigkeit in kg cm^2	
		vor dem Versuch	beim Zerreißen	aus Anfangsquerschnitt	aus Endquerschnitt
C 14	∥	3,8	?	3570	—
C 30	⊥	5,8	3,5	4090	6800
C 31	⊥	5,9	4,1	5230	7530
C 33	⊥	3,95	2,25	4260	7480
C 34	⊥	2,05	?	4280	—
C 36	∥	3,1	1,75	4210	7450
C 40	∥	5,85	3,4	3400	5850
C 42	∥	4,0	3,1	4600	5940
E 1	∥	3,0	?	4130	—
E 2	⊥	2,25	?	4310	—
E 12	⊥	4,0	?	4025	—

∥ bedeutet: Hauptlinie der Schlagfigur *parallel* zur Zugrichtung, ⊥ bedeutet: Hauptlinie der Schlagfigur ***senkrecht*** zur Zugrichtung.

15. In einer neueren Arbeit[1]) fanden Joffé und Walther, daß die Zugfestigkeit von Glimmerbändern von etwa 15 μ Dicke abwärts rasch zunimmt. Es ist kaum möglich, die vorliegenden Versuche mit den Joffé-Waltherschen zu vergleichen, da sie nur einen Meßpunkt unterhalb 15 μ Dicke enthalten; die oben beschriebenen, für große Kräfte konstruierten Klemmen waren zu grob für dünnere Lamellen. Vielleicht war das die Ursache des erwähnten Abfalls der Festigkeit mit abnehmender Dicke (Fig. 5 und 6). Allerdings läßt die minimale Streuung von Fig. 6 eine solche Erklärung als unwahrscheinlich erscheinen. Wie aus dem folgenden hervorgehen wird, verhalten sich Bänder mit geschnittenem Rand, wie es die von Joffé und Walther verwendeten waren, ganz anders, als solche mit geschliffenem Rand, auf die sich Fig. 6 bezieht. Es ist demnach denkbar, daß der von Joffé und Walther gefundene Effekt nur bei Bändern mit geschnittenem, nicht aber bei Bändern mit geschliffenem Rand auftritt.

Das Auftreten von Oberflächenrissen an gespannten Glimmerblättern.

16. Die von Griffith und seinen Vorgängern angenommenen Risse waren bisher insoweit hypothetischer Natur, als man sie nur in ihren Wirkungen, nicht aber unmittelbar, z. B. optisch, beobachten konnte. Denn in dem Augenblick, als ein Riß groß genug geworden wäre zur Beobachtung, hat er schon ins Innere des Körpers fortschreitend den Bruch herbeigeführt.

Fig. 8. Oberflächenrisse an einem Glimmerband: beginnende Abschälung der Oberflächenschicht.

Dem Zusammenwirken mehrerer merkwürdiger Eigenschaften des Glimmers ist es zu verdanken, daß an ihm unter bestimmten Bedingungen mit freiem Auge sichtbare Oberflächenrisse entstehen können, ohne gleich zum Bruch zu führen.

Beim Erreichen einer bestimmten Spannung treten auf dem Glimmerblatt nacheinander eine Anzahl feiner rißartiger, praktisch gerader Linien auf, die auf der Spannungsrichtung senkrecht stehen und von der

[1]) A. Joffé u. A. Walther, Phys. ZS. der Sowjetunion **1**, 132, 1932.

kristallographischen Orientierung unabhängig sind. Im ersten Stadium ihres Entstehens kann man sie wegen ihrer äußersten Feinheit nur entweder bei scharf seitlicher Beleuchtung, oder daran erkennen, daß in ihnen die Stellung der (ursprünglich ebenen) Lamellenoberfläche sich unstetig ändert, als wenn jede Linie der Grat eines Bergrückens wäre; das läßt sich in reflektiertem Licht unmittelbar beobachten. Fig. 8 zeigt diese Erscheinung an einem mit der Schere beschnittenen 20 mm breiten Band; die sprunghafte Änderung der Oberflächennormale auf den Querlinien läßt sich an der zickzackförmigen Grenze zwischen Licht und Schatten besonders gut beobachten.

Bei Lamellen mit Schutzrand beginnt diese Querstreifung bei einer Spannung von ungefähr 6 bis 8000 kg/cm² aufzutreten; sie beschränkt

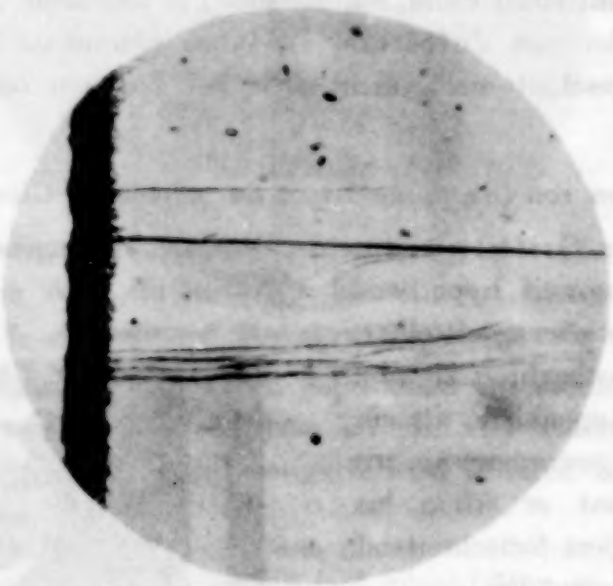


Fig. 9. Risse an einem Glimmerband mit geschliffenem Rand (50 mal).

sich auf den zwischen den Klemmen liegenden gespannten Teil (greift also nicht auf den Schutzrand über). An Bändern mit *geschnittenem* Rand tritt sie schon bei 4000 kg/cm² auf; die Linien sind hier besonders zahlreich, ihr mittlerer Abstand kann 1 mm und noch weniger werden. An Bändern mit geschliffenem Rand sind sie nur selten zu beobachten; man findet höchstens einige schwache Querlinien, die von einem Rand ausgehen und den anderen meist nicht erreichen (Fig. 9).

Diese Querlinien sind die erwähnten Oberflächenrisse. Daß sie die zur Beobachtbarkeit notwendige Größe erreichen können, ohne Bruch zu verursachen, liegt an folgendem. Bei Glimmer ist die Hauptspaltebene wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit so bevorzugt vor allen anderen Spaltebenen, daß der geringste Anlaß genügt, um den Oberflächenriß trotz seiner in bezug

auf die Spannungsrichtung günstigen Lage in die Hauptspaltebene abzulenken und dadurch unschädlich zu machen (da die Hauptspaltebene parallel zur Spannungsrichtung liegt). Als solcher Anlaß kann z. B. eine aufgeblätterte Stelle in einer Hauptspaltebene wirken, auf die der Oberflächenriß während seines Fortschreitens nach dem Inneren zu trifft. Sobald der erste Ansatz zur Ablenkung des ursprünglich auf der Hauptspaltebene senkrecht stehenden Oberflächenrisses vorhanden ist, setzt ein eigentümlicher Vorgang ein, der viel verwickelter ist, als die bisher in der physikalischen Festigkeitstheorie herangezogenen Überlegungen zu sein wagten, der sich aber Schritt für Schritt beobachtend verfolgen läßt und deshalb als vollkommen gesichert gelten kann. Er besteht in folgendem.

17. Die Oberflächenschicht $ABBA$ der Lamelle $ACCA$ (Fig. 10) sei durch einen Riß, der sich bis zum Punkt O erstreckt, unterbrochen. Soll die Oberflächenschicht den Zusammenhang mit der übrigen Lamelle behalten und ihre Dehnung mitmachen, so muß auf sie in der Ebene BB eine mit der Entfernung von O abnehmende Schubspannung S wirken, da zwischen den Ufern des Risses keine Zugspannung mehr übertragen werden kann. Faßt man die Oberflächenschicht als biegsamen Balken mit der Achse XX auf, so sieht man unmittelbar, daß die Schubspannung S in bezug auf die Achse der Oberflächenschicht ein Biegungsmoment hat, das die Schicht von der Lamelle wegzubiegen sucht. Dadurch wird zwischen beiden eine ebenfalls mit der Entfernung von O abnehmende Zugspannung Z geweckt, deren Biegungsmoment demjenigen der Schubspannung S das Gleichgewicht hält.

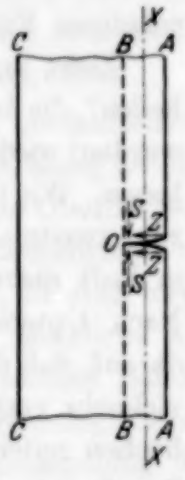


Fig. 10. Vorgänge bei der Oberflächenrißbildung.

Mit zunehmender Belastung wachsen diese Spannungen, bis schließlich die aus der Schub- und der Zugspannung zusammengesetzte Beanspruchung in der Ebene BB zum Bruch führt: die Oberflächenschicht platzt in der Umgebung von O von der übrigen Lamelle ab[1]). Damit zieht sich die nunmehr entspannte Oberflächenschicht

[1]) Die Möglichkeit, daß nach Überschreitung einer kritischen Schubspannung zunächst plastisches Gleiten in der Ebene BB stattfindet, scheidet aus, da die Hauptspaltebene von Glimmer nach allen bisherigen Erfahrungen vollkommen translationsunfähig ist. Das ist z. B. die Ursache dafür, daß er so leicht zerblättert: Die bei Biegung eines Glimmerblättchens in der Hauptspaltebene auftretende Schubspannung bewirkt keine Gleitung, also Biegungsplastizität, sondern sofort Verschiebungsbruch, also Aufblättern. (Wegen der hohen Zugfestigkeit parallel zur Hauptspaltebene kann der übliche, durch Normalspannungen verursachte Biegungsbruch nicht auftreten). — Diese Eigenschaft des

zusammen und der Riß beginnt zu klaffen. Da die Spannungsverhältnisse an der Grenze zwischen dem abgeplatzten und dem noch an der Lamelle haftenden Teil der Oberflächenschicht im wesentlichen dieselben sind, wie sie beim Beginn des Abplatzens an der Stelle *O* waren, so wird sich der Abtrennungsvorgang kontinuierlich wiederholen und immer größere Gebiete um *O* herum ergreifen. Die Rißränder klaffen immer mehr und der Riß wird sichtbar; unter Umständen kann man sogar beide Rißränder einzeln sehen.

18. Wenn nun die Spannungsverhältnisse an der jeweiligen Grenze zwischen dem abgetrennten und dem noch intakten Teil der Oberflächenschicht sich stets reproduzieren, dann wäre zu erwarten, daß der Abtrennungsvorgang, nachdem er einmal losgegangen ist, die ganze Lamelle ergreift. Daß dies nicht der Fall ist, daß das Abplatzen vielmehr im allgemeinen auf die Nachbarschaft des Risses beschränkt bleibt, ist die Folge einer merkwürdigen Eigenschaft des Glimmers.

Zieht man beim Spalten von Glimmer das Messer zurück, so „verheilen" die beiden Blatthälften (soweit sie nicht von der Klinge verkratzt wurden) wieder, d. h. sie vereinigen sich, ohne eine sichtbare Spur zu hinterlassen. Wie Obreimow (a. a. O.) feststellen konnte, ist die Arbeit, die man zum zweitmaligen Auftrennen der verheilten Stelle braucht, beim Spalten in Luft nicht wesentlich kleiner als die zum ersten Spalten notwendige. Nach Untersuchungen des Verfassers beruht das Verheilen nicht etwa darauf, daß die Gitterhälften wieder in die richtige relative Lage kommen; vielmehr verheilen irgend zwei beliebig verschobene oder verdrehte Spaltflächen miteinander; auch wenn man eine Spaltfläche durch Falten oder Zerschneiden sich mit sich selbst berühren läßt, erfolgt Verheilung, ja sogar, wenn man frisch gespaltene Flächen zweier Glimmerblätter verschiedener Herkunft aufeinanderlegt. Ferner ergab sich, daß beim Verheilen die Translationsunfähigkeit der Hauptspaltfläche erhalten bleibt: zwei verheilte Lamellen können nicht gegeneinander verschoben werden.

Dieser Verheilungseffekt tritt nun in der Regel nach der (teilweisen) Lostrennung der Oberflächenschicht von der Lamelle ein. Die um den Riß herum abgeplatzte und entspannte Schicht kann an einer Stelle die Lamelle berühren und mit ihr von der Berührungsstelle ausgehend, verheilen. Pflanzt sich nun die Grenze des Abblätterns weiter fort, so kommt die verheilte

---

Glimmers spielt übrigens eine wichtige Rolle in der Geologie. Beim säkularen Fließen von (kalten) Gesteinsmassen verhält sich Quarz vollkommen plastisch, während Glimmerkörner im Quarz keinerlei plastische Formänderung zeigen und sich wie starre Körper in einer zähflüssigen Masse bewegen.

Fläche wieder unter Schubspannung, entlastet dadurch die gerade noch nicht abgeplatzte Stelle und bringt das Abblättern zum Stillstand. Endergebnis des ganzen Vorganges ist also nur ein Klaffen und damit Sichtbarwerden des Risses.

Ist die Lamelle (z. B. wegen ungleichförmiger Druckverteilung zwischen den Klemmen) etwas gewellt, so kommt es vor, daß die Verheilung in den Wellentälern nicht erfolgen kann; einen solchen Fall zeigt Fig. 8. Die mit dem Pfeil bezeichneten hellen parabelförmigen Stellen sind durch die Wellung der Lamelle unverheilt geblieben.

Oft kann man beobachten, daß die Abschälung der Oberflächenschicht mehrere Millimeter lang fortschreitet, bis sie (manchmal ganz plötzlich) mit der Lamelle zusammenheilt.

Die im entspannten Zustande mit der gespannten Lamelle verheilte Oberflächenschicht wird bei Entlastung der Lamelle (z. B. nach dem Zerreißen) unter Druckspannung gesetzt, wodurch eine Krümmung der Lamelle entsteht, ähnlich dem Verhalten eines erwärmten Bimetallstreifens.

19. Wie bereits erwähnt, verhalten sich Lamellen mit geschliffenem, mit geschnittenem und mit Schutzrand ganz verschieden in bezug auf die Ausbildung von Oberflächenrissen und auf die Abschälung der Oberflächenschicht. Bei Lamellen mit geschliffenem Rand sind Oberflächenrisse verhältnismäßig selten zu beobachten; wenn ja, dann nur einige, die auch meist nicht durch die ganze Breite des Bandes hindurchgehen. Merkliche Abschälung kommt nicht vor. Fig. 9 zeigt den Rand eines solchen Bandes mit Oberflächenrissen. Daß solche Risse auch an inneren Trennungsflächen entstehen können, sieht man aus Fig. 4; aus der Scharfeinstellung des (schief geschliffenen) Randes erkennt man, daß der äußerst feine Riß sich ungefähr in der Mitte des Blattes befindet.

Bei Bändern mit geschnittenem Rand sind Oberflächenrisse sehr zahlreich; die Risse starten vom einen Rand und gehen oft mit bequem beobachtbarer Geschwindigkeit quer über die Lamelle; sie entspringen offenbar aus Randrissen, welche beim Schneiden mit der Schere entstanden sind (Fig. 11). Die Abblätterung ist sehr stark.

Bei Lamellen mit Schutzrand sind die Querrisse viel feiner; sie befinden sich nur auf dem gespannten Teil, greifen also nicht auf den Schutzrand über. Sie werden in ihrer ganzen Länge gleichzeitig beobachtbar. Die Abblätterung ist nicht so stark wie bei Bändern mit geschnittenem Rand; auch ist die sich abschälende Oberflächenschicht im Durchschnitt viel dünner.

Es entsteht also die Frage, wie dieses verschiedene Verhalten sowie die Verschiedenheit der Spannungen, bei denen die Oberflächenrisse zuerst bemerkbar werden, zu erklären sind?

Zunächst ist es klar, daß die Risse bei Rändern mit geschnittenem und geschliffenem Rand früher auftreten müssen, als bei Blättern mit Schutzrand. Nach Fig. 9 und 11 entstehen sie nämlich hier aus Randrissen, die durch den Bearbeitungsvorgang erzeugt wurden; diese sind viel tiefer als eventuelle Risse der sehr vollkommenen Hauptspaltebene, von der die

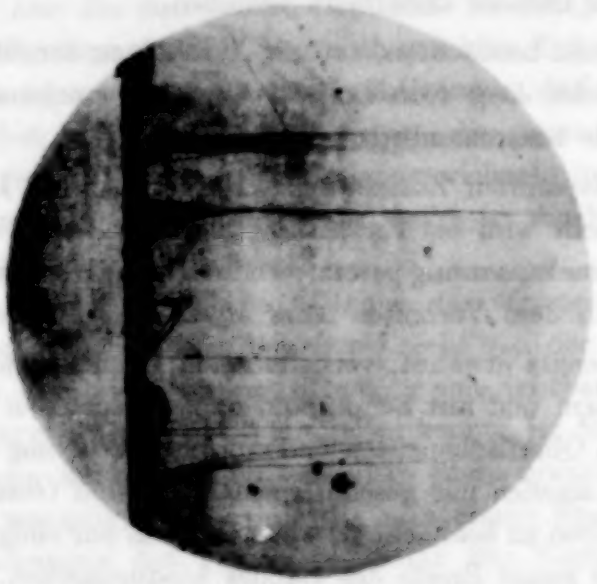


Fig. 11. Risse an einem Glimmerband mit „geschnittenem" Rand (50 mal).

Oberflächenrisse bei Verwendung des Schutzrandes ausgehen; sie können sich also im Sinne der Griffithschen Betrachtungen schon bei viel niedrigeren Spannungen ausbreiten.

Warum die Rißbildung und Abschälung bei Bändern mit geschnittenem Rand so intensiv ist im Gegensatz zu den Bändern mit geschliffenem Rand, ist auch unschwer einzusehen. Durch die quetschende Wirkung der Scherenschneiden blättert sich der Rand weitgehend auf (vgl. die Interferenzfigur in Fig. 7 und 11). Die Randrisse der verschiedenen aufgeblätterten Schichten liegen natürlich nicht genau übereinander, sondern sie sind voneinander unabhängig verteilt. Breitet sich nun ein Randriß einer Schicht nach dem Innern aus, so ist er offenbar auch jenseits der aufgeblätterten Randzone nicht mehr imstande, auf die Nachbarschichten überzugreifen; auch wenn er die angegriffene Schicht vollkommen zertrennt, bleiben noch die Nachbarschichten übrig, die den Zusammenhang der Lamelle in dem betreffenden Querschnitt aufrechterhalten. So kann eine große Zahl von sich über die

ganze Breite erstreckenden Rissen entstehen, ohne daß vollständiges Zerreißen erfolgt.

In Gegensatz hierzu ist der Rand bei geschliffenen Bändern nicht merklich aufgeblättert; ist hier ein ausbreitungsfähiger Riß an einer Stelle des Querschnittes vorhanden, so wird er sich über den ganzen Querschnitt ausbreiten und Bruch herbeiführen, falls er nicht doch auf eine zufällig aufgeblätterte Stelle trifft oder „muschelig" auseinanderläuft (s. Fig. 9).

20. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Blättern mit Schutzrand. Hier breiten sich die Risse nicht vom einen Blattrand nach dem anderen hin aus, sondern von der Seitenfläche ausgehend nach Innen hin. Die Tatsache, daß ein Riß sich auf eine Teilschicht der Lamelle beschränkt und nicht über den ganzen Querschnitt ausbreitet, konnte man bei geschnittenen Rändern aus deren Aufblätterung unmittelbar verstehen. Anders beim Schutzrand; hier ist man allein auf den in 17. beschriebenen Mechanismus angewiesen, wenn man die spontane Ablenkung der Querrisse in die Hauptspaltebene erklären will. Es fragt sich, ob diese Vorstellung der quantitativen Prüfung standhält.

Sei $x = AB$ die Tiefe des Oberflächenrisses im Augenblick, wo die Abschälung beginnt (Fig. 10); α die Oberflächenenergie der Hauptspaltfläche je Quadratzentimeter, σ die in der Lamelle herrschende Zugspannung und E der Elastizitätsmodul in der Zugrichtung. Die Arbeit, die bei der Abschälung der Oberflächenschicht zu leisten ist, ist dann 2α erg je Quadratzentimeter. Gleichzeitig entspannt sich die abgeschälte Oberflächenschicht und die in ihr aufgespeicherte elastische Energie wird frei. Ist nun die Oberflächenschicht dünn in Vergleich zur übrigen Lamelle, so muß die bei ihrer Entlastung frei werdende elastische Energie allein die Oberflächenarbeit decken. Diese elastische Energie beträgt $\frac{\sigma^2}{2E} \cdot x$ erg je Quadratzentimeter; die energetische Bedingung für die spontane Ablenkung des Querrisses in die Hauptspaltebene und somit für das Sichtbarwerden des Risses lautet also:

$$2\alpha \leqq \frac{\sigma^2}{2E} \cdot x. \tag{3}$$

Die Versuche von Obreimow (bzw. die nach seiner Methode ausgeführten Messungen des Verfassers) lieferten für α den Wert 4500 erg/cm², wenn das Spalten in Vakuum erfolgt (derselbe Wert gilt offenbar für *ganz rasches* Spalten in Luft) und den Wert 375 erg/cm², wenn man *ganz langsam* in Luft spaltet. Zwischen diesen Grenzen muß die hier einzusetzende Ober-

flächenenergie liegen. Da $E = 2300000$ kg/cm² ist und die Spannung, bei der die Oberflächenrisse sichtbar werden, ungefähr 8000 kg/cm², liefert die Formel (3)

$$x = 0{,}55\ \mu, \text{ wenn } \alpha = 375 \text{ und}$$
$$x = 6{,}6\ \mu, \text{ wenn } \alpha = 4500 \text{ gesetzt wird.}$$

In vollkommener Übereinstimmung hiermit liegen die Dicken der abgeblätterten Oberflächenschicht bei Lamellen mit Schutzrand etwa zwischen 2 und 4 μ.

21. Aus der geschilderten Entstehungsweise der Oberflächenrisse kann man die Verschiedenheit der Zerreißfestigkeiten von Lamellen mit geschliffenem, geschnittenem und Schutzrand zwanglos erklären.

Bänder mit geschliffenem Rand haben die kleinste Festigkeit, weil bei ihnen fast jeder ausbreitungsfähige Riß zum Bruch führt; hier fehlt ja im allgemeinen die Aufblätterung des Randes, die den Riß auf einen Teil des Querschnittes beschränken würde. Andererseits kann hier auch keine „Ausheilung" des Risses durch spontane Abblätterung der betroffenen Oberflächenschicht erfolgen, wie bei Lamellen mit Schutzrand; setzt man nämlich die mittlere Zerreißfestigkeit von 2700 kg/cm² in die Formel (3) ein, so ergibt sich mit dem mittleren Wert 2500 erg/cm² von α:

$$x = 32\ \mu$$

als dünnste Oberflächenschicht, die spontaner Abblätterung fähig ist; selbst bei den dicksten untersuchten Lamellen ist das schon fast die Hälfte der Lamellendicke, so daß wegen der Querschnittsschwächung eine Rettung nicht mehr möglich wäre.

Bei *Bändern mit geschnittenem Rand* ist die Festigkeit höher, weil hier ein Riß sich meist auf eine (vom Schneiden her vorhandene) Aufblätterungsschicht beschränkt; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im selben Querschnitt noch andere Schichten gefährliche Risse haben, ist nicht sehr groß, so daß die Spannung unter gleichzeitiger Bildung zahlreicher Risse weiter gesteigert werden kann, bis ein in einem geschwächten Querschnitt vorhandener weniger scharfer Riß ausbreitungsfähig wird.

Am interessantesten sind die Verhältnisse bei *Lamellen mit Schutzrand*. Hier gehen die Risse von der sehr vollkommenen Hauptspaltebene aus. Gäbe es keine spontane Ablenkung von Querrissen in die Hauptspaltebene und also keine sichtbare Querrißbildung, so würden solche Lamellen offenbar schon unter 8000 kg/cm² reißen.. *Da aber bei dieser hohen Spannung schon eine kleine Rißtiefe genügt, um zur Abschälung der betroffenen Oberflächen-*

schicht zu führen, werden die Risse, noch bevor sie tiefer werden könnten, ausgeheilt, so, daß nur eine geringe Querschnittsschwächung übrig bleibt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die um den Riß herum entstandene kleine frische Oberfläche einen gefährlichen Riß enthält, ist klein, so daß die Spannung weiter erhöht werden kann.

Die hohe Festigkeit der Glimmerblätter mit Schutzrand entsteht also dadurch, daß die schon bei 8000 kg/cm² *im Griffithschen Sinne gefährlichen Oberflächenrisse unter Bildung von sichtbaren Rissen spontan in die Hauptspaltebene abgelenkt werden.*

22. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben es, eine wichtige Frage der Bruchtheorie in diesem Falle zu beantworten, nämlich die Frage, ob die Oberflächenrisse, die den Bruch verursachen, zahlreich oder nur selten sind (z. B. im Verhältnis zum Atomabstand). Die Lockerstrukturhypothese hat beispielsweise ursprünglich angenommen, daß der mittlere Abstand zweier Lockerstellen etwa 10 bis 100 Atomabstände beträgt[1]).

Demgegenüber geht aus den obigen Versuchen eindeutig hervor, daß die gefährlichen Risse beim Glimmer *äußerst selten* sind. Bei der Bildung sichtbarer Querrisse kommt es manchmal vor, daß der Querschnitt der Lamelle infolge der Abschälung auf die Hälfte sinkt: die Länge der verjüngten Stelle, deren Spannung damit verdoppelt wird, kann unter Umständen mehrere Millimeter betragen; trotzdem ist es möglich, daß der Bruch an einer anderen Stelle erfolgt, wo die Spannung nur halb so groß ist. Das wäre undenkbar, wenn auf jedem Millimeter Hunderttausende von im Griffithschen Sinne wirksamen Fehlerstellen vorhanden wären.

23. Eine oben schon kurz angedeutete Erscheinung soll noch etwas ausführlicher beschrieben werden. Die Bildung eines Oberflächenrisses erfolgt bei Lamellen mit geschnittenem Rand nicht gleichzeitig auf der ganzen Breite des Bandes; der an einem Rande entstandene Riß strebt vielmehr mit einer Geschwindigkeit, die manchmal nicht größer als einige Millimeter in der Sekunde ist, dem anderen Rand zu. Sobald eine solche besonders langsame Rißausbreitung bemerkt wurde, ist die Last nicht weiter erhöht worden, um die Erscheinung nicht durch die Erschütterung beim Drehen des Triebrades zu stören. In fünf solchen Fällen ist nun die Lamelle etwa eine halbe Minute, nachdem der Riß den anderen Rand erreicht hat, bei ungeänderter Last zerrissen, wobei äußere Erschütterungen keine wesentliche Rolle spielen konnten. Das heißt aber, daß das Zerreißen

[1]) Vgl. Phys. ZS. **26**. 923, 925. 1925. (Diskussionsbemerkung von A. Smekal).

hier nicht mehr als *statisches* Phänomen betrachtet werden kann, bei dem der Bruch nach Überschreitung einer (zumindest für eine individuelle Lamelle) ganz bestimmten Spannung eintritt, vorher aber nicht.

Bei technischen Zerreißversuchen an polykristallinen Metallen ist das Vorhandensein einer „dynamischen", bei stoßweiser Beanspruchung auftretenden und von der „statischen" abweichenden Festigkeit tatsächlich bekannt; man erklärt sie damit, daß bei der kurzdauernden Belastung das Metall keine plastischen Deformationen erleiden kann. Nach dieser Erklärungsweise (die bei Metallen vielleicht das Wesentliche trifft) sollte man eine solche Erscheinung bei Einkristallen und bei Abwesenheit einer plastischen Deformation nicht erwarten; trotzdem zeigt der erwähnte Verzögerungseffekt offenbar die Existenz einer dynamischen Festigkeit beim Glimmer.

Zur Erklärung dieses Effektes kommen augenscheinlich nur zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder ist die Ursache thermischer Natur oder sie wird durch einen Diffusionsvorgang verursacht in einem sogleich näher zu erörternden Sinne. Eine thermische Wirkung ist aus verschiedenen Gründen nicht wahrscheinlich. Recht zwanglos erklärt sich aber die zeitliche Verzögerung aus der von Obreimow entdeckten Tatsache, daß die zum Spalten von Glimmer notwendige Arbeit in Luft nur etwa ein zehntel so groß ist, wie im vollkommenen Vakuum. Es ist also möglich, daß bei vorgegebenem Spannungszustand sich ein Riß wohl in der Luft, nicht aber im Vakuum ausbreiten kann; durch die Geschwindigkeit, mit der die Luft durch den (im Anfang außerordentlich engen) Riß nachdiffundiert, ist demnach eine Ausbreitungsgeschwindigkeit des Risses gegeben.

Anhang.

Das Zerreißen von Glimmerblättchen durch einen reinen Spaltvorgang.

Versucht man, eine Cellophan- oder Gelatinefolie mit den Fingern vom Rand aus zu zerreißen, so entsteht in den meisten Fällen von selbst ein Schutzrandeffekt von der Art des beim Glimmer künstlich hervorgerufenen: der Rand dehnt sich aus, hebt sich hoch und bildet einen Saum; dadurch wird er entlastet und man braucht große Kräfte, um die Festigkeit des „gesäumten" Randes zu überwinden. Macht man dagegen vorher einen kleinen Einschnitt mit der Schere, so geht das Zerreißen mit auffallend geringem Kraftaufwand vor sich; die Folie wird dabei nicht im eigentlichen Sinne (praktisch momentan) *zerrissen*, sondern allmählich vom einen Rand bis zum anderen *gespalten*; bei diesem Vorgang legen die Hände einen sehr

großen Weg zurück, so daß eine minimale Kraft ausreicht, um die Trennungsarbeit zu leisten. (Deshalb läßt sich z. B. auch Papier trotz seiner recht hohen Zugfestigkeit so leicht „zerreißen".)

Besonders ausgeprägt ist die letzterwähnte Erscheinung infolge seiner Starrheit und Sprödigkeit beim Glimmer. Hält man eine Glimmerfolie von $^1/_{100}$ mm oder noch geringerer Dicke zwischen den Fingern oder in einer Pinzette, so muß man sich vorsichtig bewegen, damit sie nicht infolge der Luftströmungen von einem Randriß ausgehend zerreißt. Hält man sie zwischen je zwei Fingern beider Hände, so genügt oft das natürliche Zittern

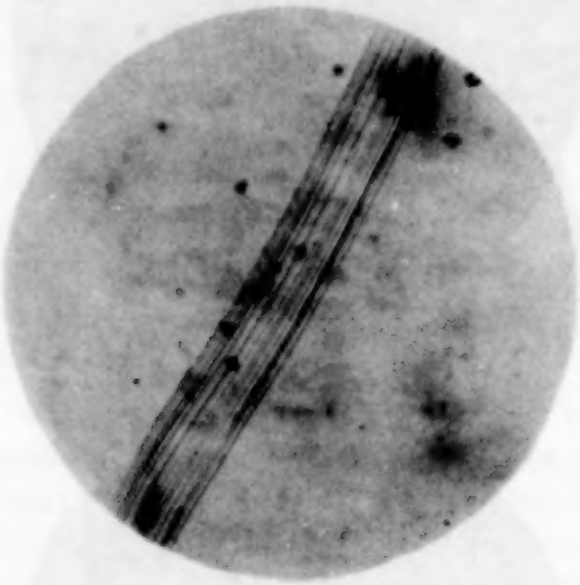


Fig. 12.

der Hände, um die Folie zu zerreißen; dabei fühlt man gar keine Kraft und man hat den Eindruck, als würde das Blatt von selbst zerfallen. Dasselbe Blatt könnte andererseits im Zerreißapparat vielleicht eine Kraft von 50 kg tragen.

Die so entstehenden Rißränder sind Kurven von schwacher, stetiger Krümmung; von der kristallographischen Orientierung sind sie unabhängig. Mit freiem Auge erscheinen sie ganz glatt, fast wie die Ränder der bei hoher Spannung nach Linien der Schlagfigur zerrissenen Lamellen (Fig. 3). Unter dem Mikroskop sieht man aber, daß sie aus vielen Treppenstufen mit fast parallel verlaufender Treppenkante bestehen (Fig. 12); die Steigung der Treppe ist sehr klein und die „waagerechten" Treppenflächen sind durch die Hauptspaltebene gebildet, so daß der größte Teil der beim Zerreißen entstandenen Flächen Hauptspaltebenen sind. Der Vorgang des zerfallartigen Zerreißens ist also im wesentlichen ein reines Spalten nach der

Hauptspaltebene; wegen der Kleinheit der neugebildeten Oberfläche und des großen Weges, den die Hände beim Reißen zurücklegen, ist die erforderliche Kraft sehr klein.

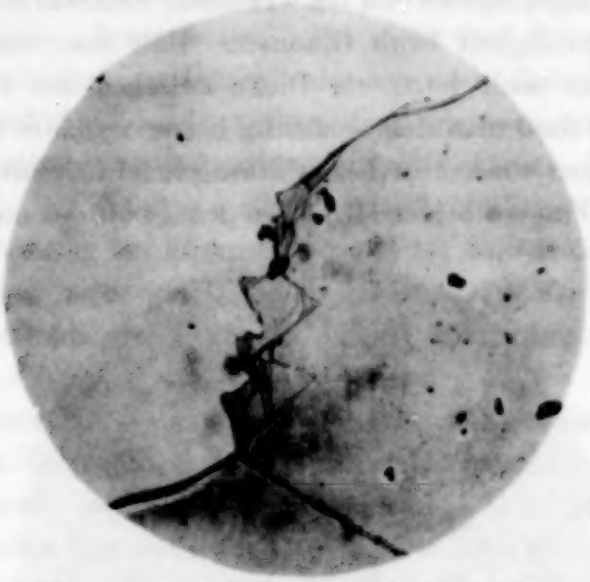


Fig. 13.

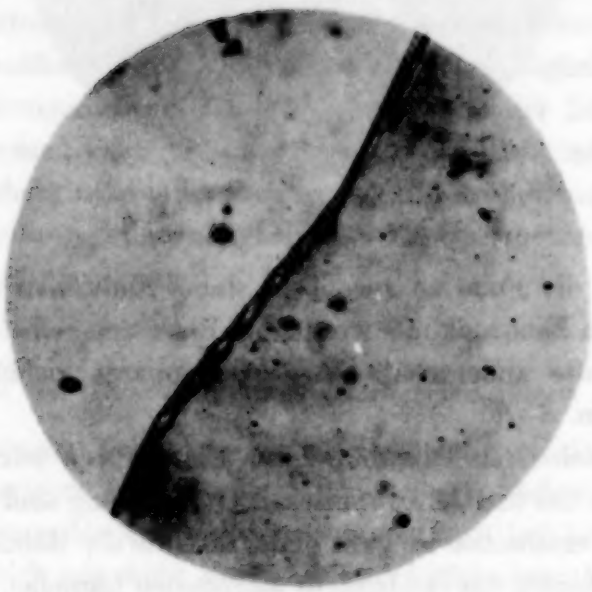


Fig. 14.

Weicht die Rißlinie während des Zerreißens so aus, daß sie in eine in bezug auf die Kraftrichtung ungünstige Lage kommt, so geht der Vorgang in das bekannte ruckhafte Zerreißen über. Die hierbei entstehenden Rißränder zeigt Fig. 13; der manchmal beobachtbare Übergang zwischen den beiden Fällen ist eine eigenartige Wellung der Treppe (Fig. 14).

Man könnte fragen, ob die Treppenstufen nicht etwa durch besonders prädestinierte „Lockerebenen" gebildet werden; oder allgemeiner, ob Glimmer seine ausgezeichnete Spaltbarkeit nicht überhaupt solchen Lockerebenen verdankt. Reißt man ein auf die geschilderte Weise zerrissenes Glimmerblatt nochmals durch, so daß die beiden Risse sich kreuzen, so sollte man in diesem Falle erwarten, daß die beiden Treppensysteme *gemeinsame* Stufen enthalten, falls nur die Lockerebenen nicht viel dichter aufeinanderfolgen als die Treppenstufen. Fig. 15 zeigt die Mikrophotographie eines

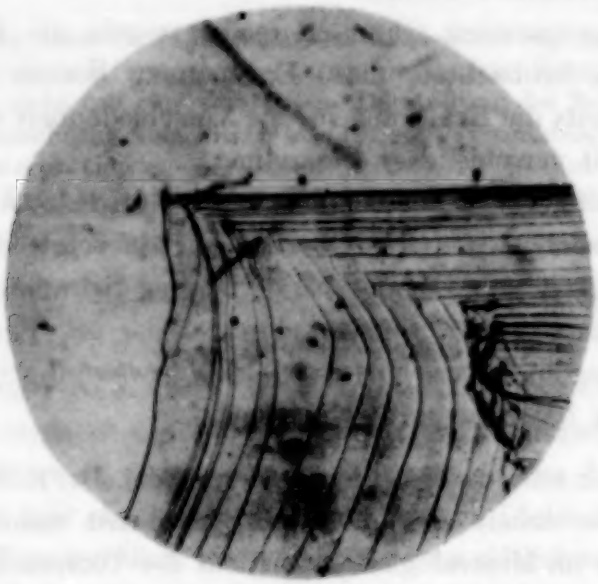


Fig. 15.

solchen Versuchs; der mittlere Abstand zweier Treppenstufen ist $^1/_2\,\mu$. Im Originalabzug ist es klar erkennbar, daß keine gemeinsamen Treppenstufen vorhanden sind. Die sich an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle treffenden Stufen haben einen Abstand, der nur ein kleiner Bruchteil des mittleren Stufenabstandes ist; schätzt man ihn auf $^1/_{10}\,\mu$, so würde er 50 Identitätsperioden des Glimmergitters enthalten. Da trotz zahlreicher solcher Versuche nicht ein einziger Fall gefunden wurde, bei dem zwei Treppenflächen zusammenfielen, muß man schließen, daß ein erheblicher Teil aller Gitterebenen Lockerebenen sein mußten, falls es solche überhaupt gibt.

Zusammenfassung.

1. Zugversuche an 20 mm breiten Glimmerbändern ergaben eine mittlere Zerreißfestigkeit von etwa 2700 kg/cm² bei Bändern, die mit der Diamantensäge und etwa 4200 kg/cm² bei Bändern, die mit der Schere

geschnitten wurden. Berücksichtigt man die Querschnittsabnahme infolge der Abschälung einer Oberflächenschicht, so erhält man eine mittlere Festigkeit von etwa 6800 kg/cm² bei Bändern, deren Rand mit der Schere geschnitten wurde. Im Gegensatz zu den Versuchen von Rinne war eine Orientierungsabhängigkeit nicht zu bemerken.

2. In einer weiteren Versuchsreihe wurden Lamellen untersucht, die breiter waren als die Zugklemmen und deren Rand aus diesem Grunde spannungsfrei geblieben ist. Hierbei konnten Festigkeiten bis über 30000 kg/cm² beobachtet werden.

3. An den gespannten Glimmerlamellen wurde die Entstehung von Oberflächenrissen beobachtet; diese Erscheinung konnte erklärt werden und liefert ihrerseits die Erklärung für die Verschiedenheit der Festigkeiten von Lamellen mit verschiedener Berandung.

4. Die Verzehnfachung der Zugfestigkeit bei der Entlastung des Randes sowie die Entstehungsweise der Oberflächenrisse zeigt, daß die übliche technische Festigkeit von Glimmerbändern ohne Schutzrand nicht durch eine innere Lockerstruktur, sondern durch Risse am Rand bedingt ist. Dieselbe Folgerung ergibt sich aus der Wirkungsweise der Oberflächenrisse für den Fall von Lamellen mit Schutzrand.

Ich freue mich sehr, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. Becker, der die Entstehung dieser Arbeit ermöglicht hat, herzlichst danken zu können. Die Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt; dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Schmidt und seinen Mitarbeitern möchte ich für ihre Gastfreundlichkeit und wertvolle Unterstützung herzlichst danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich bestens für die Überlassung des Schopperapparates.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Über die Beziehungen zwischen Feld und Materie.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 17. Februar 1933.)

Durch Einführung eines fünfdimensionalen Beingitters mit nichtholonomer Beschaffenheit, das dem Riemannschen raumzeitlichen Kontinuum zugeordnet ist, erreicht man nicht nur eine einheitliche Darstellung der Feldgesetze, sondern auch die Wellenmechanik von P. Dirac läßt sich symmetrischer in bezug desselben Gitters interpretieren. Als Brücke zwischen Feld und Materie dient das Hamiltonsche Prinzip, welches zu den richtigen Feldgleichungen und Identitäten führt.

Einleitung. In einer bekannten Arbeit[1]) stellt A. Einstein in rein geometrischer Weise einen formalen Zusammenhang zwischen seiner Gravitationstheorie vom Jahre 1916 und der Maxwellschen Elektrodynamik auf, indem er den Vektoren im Riemannschen R_4 solche eines Fünfervektorraumes V_5 zuordnet. Im Unterschied von der Kaluzáschen Theorie kommt hier die Existenz einer fünften Dimension gar nicht in Frage, da alle Tensorgrößen nur von den raum-zeitlichen Koordinaten x^ϱ abhängen. Die Feldgesetze im Vakuum erweisen sich kovariant gegenüber der allgemeinen 25. parametrischen Gruppe im erwähnten V_5:

$$\bar{\xi}^m = \mu_r^m \, \xi^r, \tag{1}$$

worin die Koeffizienten μ_r^m beliebige Funktionen der x^ϱ darstellen[2]).

Um auch die relativistische Dirac-Focksche Form[3]) der Wellenmechanik in das einheitliche Schema mit einschließen zu können, müssen wir auf die obige Kovarianz verzichten, wodurch der Zusammenhang zwischen Feld und Materie verlorengeht. Wir haben[4]) zu zeigen versucht, daß mit der Einführung eines im R_4 eingebetteten Vierbeingitters und Kovarianzforderung gegenüber den L. Civitaschen[5]) echten Beintrans-

[1]) A. Einstein, W. Mayer, Berl. Ber. 1931, Nr. 25.

[2]) Die griechischen Indizes laufen von 1 bis 4; die ungestrichenen lateinischen von 1 bis 5 und die gestrichenen von 1 bis 4.

[3]) V. Fock, ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929.

[4]) R. Zaycoff, Ann. d. Phys. **9**, 715, 1931.

[5]) L. Civita, Berl. Ber. 1929, Nr. 9.

formationen der Weg zu einer einheitlichen Auffassung der Feld- und Materiegesetze gefunden wird. Wir wollen also der Einsteinschen Idee eine spezielle Form geben, indem wir ein Fünfbeingitter G_5 zugrunde legen, das dem R_4 vermöge den Komponenten der Kongruenz h_r^ϱ, die von x^ϱ abhängen, zugeordnet ist.

Unsere Betrachtungsweise hat den Vorzug, daß nicht nur der erwähnte Zusammenhang in einer eindeutigen und physikalisch sinnvollen Weise hergestellt wird, sondern auch den sechs parametrischen kontinuierlichen Transformationen[1]) der Diracschen ψ die echte Beingruppe des G_5

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi}_{m'} &= \vartheta_{m'r'}\xi_{r'}, \quad \vartheta_{m'r'}\vartheta_{n'r'} = \vartheta_{r'm'}\vartheta_{r'n'} = \delta_{m'n'}, \\ \bar{\xi}_5 &= \xi_5 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

entspricht. In diesem Sinne sind h_5^ϱ als beininvariant zu betrachten. Im Gegensatz zu unserem früheren Standpunkt werden diese letzten Größen von Null verschieden angenommen, wodurch der Anschluß des Elektromagnetismus an die Gravitation ermöglicht wird.

Nun haben wir die äußerst wichtige Erkenntnis, daß der infinitesimalen echten Beingruppe

$$\bar{\xi}_m = \xi_m + \omega_{mr}\xi_r, \quad \omega_{mr} = -\omega_{rm} \tag{2'}$$

10-parametrische infinitesimale Transformationen der ψ zugeordnet werden können. Ein diesbezüglicher Übergang zu der endlichen 10-parametrischen Gruppe stellt sich als unmöglich dar, solange wir an der 4 Komponenten-Form der Wellenmechanik festhalten. Da wir keinen Grund haben, die Anzahl der ψ zu erhöhen, so müssen wir die Ursache für die natürliche Einschränkung der Beintransformationen lediglich in der nichtholonomen Beschaffenheit des Fünfbeingitters G_5 erblicken[2]).

§ 1. Das Fünfbeingitter und seine Beziehungen zum R_4. Durch die Vorschrift

$$\xi^\varrho = h_r^\varrho \xi_r, \tag{3}$$

[1]) Eine weitere Verallgemeinerung der Transformationsgruppe der ψ mit Ausnahme von (2′) erweist sich als unmöglich. Daraus geht hervor, daß die quadratisch aus ψ, ψ^* gebildeten Größen Beintensoren gegenüber (2) und (2′), nicht aber Tensoren gegenüber (1) darstellen. Dies ist der eigentliche Grund, weshalb wir G_5 mit seiner endlichen (2) und seiner infinitesimalen Gruppe (2′) zugrunde gelegt haben.

[2]) Die nichtholonome Struktur beruht auf der Existenz elektromagnetischer Kräfte. Wir begreifen zugleich die engen Beziehungen, welche zwischen der Maxwellschen und Diracschen Theorie bestehen.

wird jedem auf das G_5 bezogenen Fünfbeinvektor ein bestimmter Vierervektor im R_4 konjugiert. Die Gleichungen

$$h_r^\varrho n_\varrho = 0 \tag{4}$$

liefern den „normalen" Beinvektor n_r, der sich dadurch charakterisieren läßt, daß kein von Null verschiedener Vierervektor des R_4 ihm entspricht. Alle Beinvektoren, die zum n_r normal sind, bilden das „tangentiale" Beingitter G_4, dessen Vektoren bezüglich G_5 die Komponenten t_r haben mögen, wobei

$$t_r n_r = 0. \tag{5}$$

Nach (4) bleibt die Länge des n_r willkürlich. Wir können sie also durch die Bedingung

$$n_r n_r = 1 \tag{6}$$

normieren. Von (3) ist nicht zu ersehen, wie ξ_r aus ξ^ϱ bestimmt werden können. Setzen wir aber[1])

$$h_r^\mu h_r^\nu = g^{\mu\nu}, \tag{7}$$

so folgt dann aus (4), (6), (7)

$$h_m^\varrho h_{n\varrho} = \delta_{mn} - n_m n_n. \tag{8}$$

Aus (3), (8) folgt ferner

$$\xi_r = h_{r\varrho}\xi^\varrho + n_r(n_k\xi_k), \tag{9}$$

und aus (5), (9) für die „tangentialen" Beinvektoren t_r

$$t_r = h_{r\varrho}t^\varrho. \tag{9'}$$

Die Länge des ξ_r hat nach (3), (9) die folgende Form:

$$\xi_r\xi_r = \xi_\varrho\xi^\varrho + (n_k\xi_k)^2. \tag{10}$$

Im speziellen ist

$$t_r t_r = t_\varrho t^\varrho. \tag{10'}$$

§ 2. Kovariante und beintreue Differentiation. Bekanntlich lauten die kovarianten Ableitungen der ξ^μ:

$$\xi^\mu_{/\varrho} = \xi^\mu_{,\varrho} + \left|\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right| \xi^\varkappa, \tag{11}$$

[1]) Gegenüber (2) haben wir freilich

$$\bar{g}^{\mu\nu} = g^{\mu\nu}.$$

Die Formel (7) nimmt bei $h_5^\mu = 0$ die Form in der früheren Interpretation an.

$$h_{r'}^\mu h_{r'}^\nu = g^{\mu\nu}$$

wobei $\left\{ \begin{matrix} \varkappa \varrho \\ \mu \end{matrix} \right\}$ die Kristoffelschen Symbole zweiter Art bedeuten. Nun haben die beintreuen Ableitungen der ξ_m die folgende Form[1]):

$$\xi_{m/\varrho} = \xi_{m,\varrho} + \gamma_{k m \varrho} \xi_k, \tag{12}$$

wobei $\gamma_{k m \varrho}$ die Verallgemeinerungen der Riccischen Drehkoeffizienten darstellen, welche bezüglich der Indizes k, m antisymmetrisch sind. Es folgt also

$$\left.\begin{aligned} \bar{\gamma}_{m' n' \varrho} &= \vartheta_{n' r'} \vartheta_{m' r',\varrho} + \vartheta_{m' k'} \vartheta_{n' r'} \gamma_{k' r' \varrho}, \\ \bar{\gamma}_{\bar{s} n' \varrho} &= \vartheta_{n' r'} \gamma_{\bar{s} r' \varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Ferner sind die kovarianten und beintreuen Ableitungen der h^u_m mit

$$h^u_{m/\varrho} = h^u_{m,\varrho} + \left\{ \begin{matrix} \varkappa \varrho \\ \mu \end{matrix} \right\} h^z_m + \gamma_{k m \varrho} h^u_k \tag{14}$$

gegeben. Hat das G_5 eine holonome Struktur, so müssen die

$$h^u_{m/\varrho} = 0 \tag{15}$$

sein, woraus folgt, daß wir dann überall

$$h^\varrho_{\bar{s}} = 0 \tag{16}$$

setzen könnten. Ist also (16) in Kraft, so würde aus (4), (5), (6) auch

$$n^{-}_{\bar{r}} = 0, \quad n_{\bar{s}} = 1, \quad t_{\bar{s}} = 0, \qquad (\bar{r} = 1, 2, 3, 4) \tag{16'}$$

folgen. In dem Gegenfall läßt sich auf Grund der (5), (9'), (10') beweisen, daß die Größen $h^u_{m/\varrho}$ proportional den n_m sein müssen. Wir wollen also annehmen, daß G_5 nichtholonom ist und setzen

$$h^u_{m/\varrho} = f^{\cdot u}_{\varrho} \cdot n_m. \tag{17}$$

Ferner wollen wir zulassen, daß G_5 die Killingschen Bedingungen erfüllt[2])

$$h_{m\,u/v} + h_{m\,v/u} = 0, \tag{18}$$

woraus folgt, daß die Größen $f_{\mu\nu}$ antisymmetrisch sind. Wir setzen auch[3])

$$f_{\mu\nu} = \varphi_{\nu,u} - \varphi_{\mu,\nu}. \tag{19}$$

---

[1]) In unserer zitierten Arbeit sind (11) bzw. (12) als äußere bzw. innere kovariante Ableitungen bezeichnet worden.

[2]) Die Bedingungen (18) sind mit der Forderung gleichbedeutend, daß G_5 nicht in einem R_5 eingebettet werden kann.

[3]) Die Berechtigung des Ansatzes (19) beruht auf dem Vorhandensein der φ_μ in der Diracschen Gleichung. Im Gegensatz zu den Tendenzen, welche neben den elektrischen auch magnetische Ströme zulassen, wollen wir an der strengen Gültigkeit der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen festhalten.

Aus (14), (17) lassen sich $\gamma_{m\,k\,\varrho}$ als Funktionen der h^{μ}_{m}, $h^{\mu}_{m,\,\varrho}$ und $f_{\mu\,\nu}$ berechnen. Wir sehen zugleich, daß in allen Punkten, wo die $f_{\mu\,\nu}$ von Null verschieden sind, auch die $h^{\varrho}_{\mathfrak{b}}$ nicht verschwinden können, da $h^{\mu}_{\mathfrak{b}/\varrho} \neq 0$ und $n_{\overline{k}/\varrho} \neq 0$ $(k = 1, 2, 3, 4)$.

§ 3. Beintensoren und absolute Invariante. Wir haben bekanntlich

$$\xi^{\varrho}_{/\mu/\nu} - \xi^{\varrho}_{/\nu/\mu} = - R^{\varrho}_{\varkappa\,\mu\,\nu}\,\xi^{\varkappa}, \tag{20}$$

worin $R^{\varrho}_{\varkappa\,\mu\,\nu}$ die Komponenten des Riemannschen Krümmungstensors im R_4

$$R^{\varrho}_{\varkappa\,\mu\,\nu} = - \left\{ \begin{matrix} \varkappa\,\mu \\ \varrho \end{matrix} \right\}_{,\,\nu} + \left\{ \begin{matrix} \varkappa\,\nu \\ \varrho \end{matrix} \right\}_{,\,\mu} + \left\{ \begin{matrix} \pi\,\mu \\ \varrho \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} \varkappa\,\nu \\ \pi \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \pi\,\nu \\ \varrho \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} \varkappa\,\mu \\ \pi \end{matrix} \right\} \tag{21}$$

darstellen. Die Größen

$$g_{\varrho\,\sigma}\,R^{\sigma}_{\varkappa\,\mu\,\nu}$$

sind antisymmetrisch bezüglich ϱ, $\varkappa$ und μ, ν. Es ergibt sich ferner

$$\xi_{r/\mu/\nu} - \xi_{r/\nu/\mu} = - G_{r\,k\,\mu\,\nu}\,\xi_{k}, \tag{22}$$

wobei jetzt $G_{r\,k\,\mu\,\nu}$ die Komponenten des Beinkrümmungstensors

$$G_{r\,k\,\mu\,\nu} = - \gamma_{k\,r\,\mu,\,\nu} + \gamma_{k\,r\,\nu,\,\mu} + \gamma_{p\,r\,\mu}\,\gamma_{k\,p\,\nu} - \gamma_{p\,r\,\nu}\,\gamma_{k\,p\,\mu} \tag{23}$$

bedeuten, welche bezüglich r, k und μ, ν antisymmetrisch sind.

Eine Rechnung liefert:

$$\begin{aligned} G_{r\,k\,\mu\,\nu} = {} & (h_{r\,\varrho}\,n_{k} - h_{k\,\varrho}\,n_{r}) \cdot (f^{\varrho}_{\mu/\nu} - f^{\varrho}_{\nu/\mu}) \\ & + h_{r\,\varrho}\,h^{\varkappa}_{k} \cdot (R^{\varrho}_{\varkappa\,\mu\,\nu} - f_{\varkappa\,\mu}\,f^{\varrho}_{\nu} + f_{\varkappa\,\nu}\,f^{\varrho}_{\mu}). \end{aligned} \tag{23'}$$

Aus (21), (23) können wir durch Verjüngung die folgenden Tensoren

$$R_{\varkappa\,\nu} = R^{\varrho}_{\varkappa\,\varrho\,\nu}, \quad G_{k\,\nu} = h^{\varrho}_{r}\,G_{r\,k\,\varrho\,\nu} \tag{24}$$

bilden. Die einzigen aus (21), (23) vermöge h^{μ}_{m} linear gebildeten absoluten Invarianten sind durch

$$R = K^{\varrho}_{\varrho}, \quad G = h^{\varrho}_{r}\,G_{r\,\varrho} \tag{25}$$

gegeben. Nach (23′), (24), (25) haben wir

$$G = R - f_{\varkappa\,\varrho}\,f^{\varkappa\,\varrho}. \tag{26}$$

Da die Größen $f_{\mu\,\nu}$ keine Änderung erfahren, wenn man die wohlbekannte Eichtransformation

$$\varphi'_{\mu} = \varphi_{\mu} - \lambda_{,\,\mu} \tag{27}$$

ausführt, worin λ eine beliebige Funktion der x^{ϱ} ist, so sind (23) auch eichinvariant.

§ 4. Transformationstheorie der ψ-Funktionen. Wir bezeichnen mit ψ vier komplexe Funktionen, welche die folgenden Eigenschaften haben:

1. invariant gegenüber Koordinatentransformationen sind,

2. bei den echten Beintransformationen (2) sich folgenderweise

$$\overline{\psi} = p\,\psi \tag{28}$$

transformieren, wo die Elemente der Matrix p komplexe Funktionen darstellen.

3. Gegenüber der Eichtransformation (27) ist

$$\psi' = \psi \cdot e^{-i\varepsilon\lambda}, \tag{29}$$

worin ε eine Konstante darstellt.

Es seien ferner α_1, α_2, α_3, α_5 vier vierreihige Matrizen, welche hermitisch und einander orthogonal sind. Wir setzen auch

$$\alpha_4 = i \cdot 1, \tag{30}$$

worin 1 die vierreihige Einheitsmatrix bedeutet. Es folgt dann

$$\alpha_k^\dagger \alpha_r + \alpha_r^\dagger \alpha_k = 2\,\delta_{kr} \cdot 1, \tag{31}$$

wobei wir mit $\alpha_r^\dagger$ die transponierten konjugiert-Komplexe der α_r bezeichnen. Setzen wir

$$\alpha^u = h_r^u\,\alpha_r, \tag{32}$$

so folgt aus (7), (31), (32):

$$\alpha^{\dagger u}\alpha^v + \alpha^{\dagger v}\alpha^u = 2\,g^{uv} \cdot 1. \tag{33}$$

Nun wollen wir die Matrix p mit der echten Beingruppe (2) vermöge den Relationen

$$p^\dagger \alpha_{m'}\, p = \vartheta_{m'r'}\alpha_{r'}, \quad p^\dagger \alpha_5\, p = \alpha_5 \tag{34}$$

in Zusammenhang bringen. Dies ist bekanntlich stets möglich. Bei einer infinitesimalen Beintransformation (2′) haben wir:

$$\overline{\psi} = \psi + \tfrac{1}{4}\,\omega_{kr}\alpha_k^\dagger\alpha_r\psi, \quad \overline{\psi}^* = \psi^* - \tfrac{1}{4}\,\omega_{kr}\,\psi^*\alpha_k\alpha_r^\dagger. \tag{35}$$

Dagegen können die Elemente der Matrix p nicht so gewählt werden, daß sie einer allgemeineren Transformation als (2) und (2′) entsprechen würden.

§ 5. Wellenmechanische Beintensoren. Aus (2), (2′), (28), (31), (34), (35) folgt, daß die fünf Größen

$$J_m = \psi^* \alpha_m \psi \tag{36}$$

als Komponenten eines Fünfbeinvektors zu betrachten sind. Es läßt sich auf Grund derselben Formeln beweisen, daß die zehn Größen

$$J_{klm} = i\psi^* \alpha_k \alpha_l^\dagger \alpha_m \psi, \quad (k \neq l \neq m) \tag{37}$$

als Komponenten eines in allen Indizes antisymmetrischen Fünfbeintensors aufgefaßt werden können. Die Größen (37), (36) sind nach (29) eichinvariant. Setzen wir

$$\alpha_5 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = \alpha, \quad J = \psi^* \alpha \psi, \tag{38}$$

so können wir beweisen, daß

$$J_r J_r = \tfrac{1}{12} J_{klm} J_{klm} = -J^2. \tag{39}$$

Nun bilden wir die dualen Komplemente I_{lmnr} bzw. I_{nr} der Größen J_k bzw. J_{klm} gemäß der Vorschrift

$$I_{lmnr} = \pm \frac{1}{i} J_k, \quad I_{nr} = \pm \frac{1}{i} J_{klm}, \tag{40}$$

wobei das Vorzeichen positiv bzw. negativ ist, je nachdem die Indizes k, l, m, n, r eine gerade bzw. eine ungerade Permutation darstellen.

Nach (3), (32) können wir die vier Komponenten eines Vierervektors gemäß der Relation

$$J^\mu = \psi^* \alpha^\mu \psi \tag{41}$$

bilden. Ebenso können wir die vier Komponenten eines in allen Indizes antisymmetrischen Vierertensors

$$J^{\lambda\mu\nu} = i\psi^* \alpha^\lambda \alpha^{\dagger\mu} \alpha^\nu \psi, \quad (\lambda \neq \mu \neq \nu) \tag{42}$$

erhalten. Analog bilden wir die sechs Komponenten des Vierertensors

$$I^{\nu\varrho} = h_n^\nu h_r^\varrho I_{nr}, \tag{43}$$

sowie die einzige Komponente des Vierertensors

$$I^{\lambda\mu\nu\varrho} = h_l^\lambda h_m^\mu h_n^\nu h_r^\varrho I_{lmnr}. \tag{44}$$

Der Vorzug unserer Betrachtungsweise besteht nun darin, daß die wellenmechanischen Tensoren Stromvektor (41), reine Massendichte (44), Spinvektor (42) und Momenttensor (43) in bezug auf G_5 als nur ein Beinvektor (36) und ein Beintensor (37) auftreten.

§ 6. Beintreue Ableitungen der ψ. Absolute Invarianten. Vermöge (13), (27), (28), (29), (31), (34), (35) können wir beweisen, daß die Größen

$$\left.\begin{aligned} \psi_{/\varrho} &= \psi_{,\varrho} - (i\varepsilon\varphi_\varrho + \tfrac{1}{4}\gamma_{k r \varrho}\alpha_k^\dagger\alpha_r)\,\psi, \\ \psi^*_{/\varrho} &= \psi^*_{,\varrho} + \psi^*\cdot(i\varepsilon\varphi_\varrho + \tfrac{1}{4}\gamma_{k r \varrho}\alpha_k\alpha_r^\dagger) \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

sich gegenüber (28), (29), (35) genau so verhalten wie ψ bzw. ψ^*. Aus diesem Grunde wollen wir sie als kovariante, beintreue und eichtreue Ableitungen der ψ bzw. ψ^* betrachten, zumal sich nachweisen läßt, daß

$$J_{m/\varrho} = \psi^*_{/\varrho}\alpha_m\psi + \psi^*\alpha_m\psi_{/\varrho} = J_{m,\varrho} + \gamma_{k m \varrho}J_k. \tag{46}$$

Es folgt noch, daß die Größe

$$P_{m\varrho} = \frac{1}{i}\,\psi^*\alpha_m\psi_{/\varrho} \tag{47}$$

tensoriellen Charakter hat. Man kann ferner beweisen, daß die Größen

$$\left.\begin{aligned} \psi_{/\mu/\nu} - \psi_{/\nu/\mu} &= (i\varepsilon f_{\mu\nu} - \tfrac{1}{4}G_{k r \mu\nu}\alpha_k^\dagger\alpha_r)\,\psi, \\ \psi^*_{/\mu/\nu} - \psi^*_{/\nu/\mu} &= -\psi^*\cdot(i\varepsilon f_{\mu\nu} - \tfrac{1}{4}G_{k r \mu\nu}\alpha_k\alpha_r^\dagger) \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

sich ebenso gegenüber (28), (29), (35) so verhalten, wie ψ bzw. ψ^*. Wir haben

$$\begin{aligned} J_{m/\mu/\nu} - J_{m/\nu/\mu} &= (\psi^*_{/\mu/\nu} - \psi^*_{/\nu/\mu})\,\alpha_m\psi \\ &\quad + \psi^*\alpha_m(\psi_{/\mu/\nu} - \psi_{/\nu/\mu}) = -G_{m r \mu\nu}J_r. \end{aligned} \tag{49}$$

Es ist auch:

$$\left.\begin{aligned} J_{/\varrho} &= \psi^*_{/\varrho}\alpha\,\psi + \psi^*\alpha\,\psi_{/\varrho} = J_{,\varrho}, \\ J_{/\mu/\nu} - J_{/\nu/\mu} &= (\psi^*_{/\mu/\nu} - \psi^*_{/\nu/\mu})\,\alpha\,\psi + \psi^*\alpha\,(\psi_{/\mu/\nu} - \psi_{/\nu/\mu}) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Daher ist die Größe J, d. h. die reine elektrische Dichte, eine absolute Beininvariante, indem sie invariant nicht nur gegenüber (2), sondern auch gegenüber (2′) ist, während die Größe J_5, d. h. die reine Massendichte, sich als invariant nur gegenüber (2) erweist. Eine absolute Invariante ist auch die Größe

$$P = h_m^\varrho\,P_{m\varrho} = \frac{1}{i}\,\psi^*\alpha^\varrho\,\psi_{/\varrho}, \tag{51}$$

welche die einzige ist, die die ersten Ableitungen der ψ linear enthält und außerdem

$$P - P^* = -i\,J^\varrho_{/\varrho}. \tag{52}$$

Schließlich stellt

$$Q = n_r J_r \tag{53}$$

eine andere absolute Invariante dar.

§ 7. Diracsche Gleichung. Wirkungsfunktion. Nun setzen wir:

$$M = P + Q \tag{54}$$

Betrachten wir M als Hamiltonsche Funktion und variieren wir nur die ψ^*, so ergibt sich die allgemeine Diracsche Gleichung[1])

$$\alpha_\tau \left(\frac{1}{i} h_\tau^\varrho \psi_{|\varrho} + n_\tau \psi \right) = 0, \tag{55}$$

worin die $\psi_{|\varrho}$ sich aus (45) bestimmen.

Wir haben gesehen, daß G in (26) die einzige aus der Struktur des G_5 hervorgehende absolute Invariante ist. M in (54) bildet andererseits die einzige zulässige, die Wirkung der Materie darstellende, absolute Invariante. Wir können daher, ohne irgendwelche Willkür zu begehen, die Funktion

$$\mathfrak{W} = (M - G)\sqrt{g} \tag{56}$$

als Wirkungsdichte betrachten, wobei die Größen h_m^μ, φ_μ, ψ, ψ^* zu variieren sind und die beliebigen Variationen δh_m^μ, $\delta(h_{m,\varrho}^\mu)$, $\delta\varphi_\mu$, $\delta\psi$, $\delta\psi^*$ am Rande des Integrationsgebietes verschwinden. Die Gravitationskonstante $\varkappa$ ist implizit in φ_μ, ψ, ψ^* und die Plancksche Wirkungskonstante h implizit in ψ, ψ^* enthalten. Eine Ausnahme macht die Konstante ε, welche explizit in $\psi_{|\varrho}$ vorkommt und der Ladung des Elektrons e proportional ist[2]). Wir sehen wiederum, wie im vorigen Paragraphen, daß die reine Elektrizität eine ausgezeichnete Rolle in der Natur spielt.

Nun haben wir:

$$\delta \int \mathfrak{W}\, \mathrm{d}x = \delta \int M\sqrt{g}\, \mathrm{d}x - \delta \int G\sqrt{g}\, \mathrm{d}x. \tag{57}$$

Ferner:

$$\delta \int M\sqrt{g}\, \mathrm{d}x = \int \{M_{\tau\mu}\delta h_\tau^\mu + M^\mu \delta\varphi_\mu + H\delta\psi + \delta\psi^* H^*\}\sqrt{g}\, \mathrm{d}x \tag{58}$$

---

[1]) In (55) geht eine Massenkonstante nicht ein, weil sie in unserem Maßsystem als gleich 1 implizit auftritt. Beim Fehlen von elektromagnetischen und Gravitationsfeldern und in einem anderen Maßsystem haben wir $h_0^\varrho = 0$; $n_{\tau'} = 0$; $n_5 = 1$; $h_{m'}^\varrho = \delta_{m'\varrho}$, und die Gleichung (55) nimmt die Form

$$\frac{1}{i}\alpha_\varrho \psi_{,\varrho} + \mu_0 \alpha_5 \psi = 0 \tag{55'}$$

an, welche bekanntlich das kräftefreie Elektron beschreibt.

[2]) ε kann positiv oder negativ sein.

und

$$\delta \int G \sqrt{g}\, \mathrm{d}x = \int \{G_{\mu\nu} \delta g^{\mu\nu} + G^{\mu} \delta \varphi_{\mu}\} \sqrt{g}\, \mathrm{d}x$$
$$= \int \{2 G_{\mu\varrho} h^{\varrho}_{\nu} \delta h^{\mu}_{\nu} + G^{\mu} \delta \varphi_{\mu}\} \sqrt{g}\, \mathrm{d}x. \tag{59}$$

Aus (57), (58), (59) folgen in bekannter Weise die Feldgleichungen:

$$F_{\nu\mu} \equiv M_{\nu\mu} - 2 G_{\varrho\mu} h^{\varrho}_{\nu} = 0, \tag{60}$$
$$F^{\mu} \equiv M^{\mu} - G^{\mu} = 0, \tag{61}$$
$$H = 0, \quad H^{*} = 0. \tag{62}$$

Die Gleichungen (60) sind die Feldgleichungen der Gravitation im erweiterten Sinne. Die Gleichungen (61) stellen die Feldgleichungen des Elektromagnetismus dar, und schließlich liefern (62) die Diracsche Gleichung (55).

§ 8. Infinitesimale Variationen. Für infinitesimale Variationen der h^{μ}_{m}, φ_{μ}, ψ, ψ^{*} haben wir

$$\delta \int \mathfrak{W}\, \mathrm{d}x \equiv 0. \tag{63}$$

Bei einer infinitesimalen mitführenden Verrückung der Punkte des R_4

$$\delta x^{\varrho} = \xi^{\varrho} \tag{64}$$

haben wir

$$\left.\begin{aligned} \delta h^{\mu}_{m} &= (\gamma_{k m \varrho} h^{\mu}_{k} - f_{\varrho}^{\cdot\mu} n_{m})\, \xi^{\varrho} + h^{\varrho}_{m}\, \xi^{\mu}_{/\varrho}, \\ \delta \varphi_{\mu} &= f_{\mu\varrho}\, \xi^{\varrho} - (\varphi_{\varrho} \xi^{\varrho})_{,\mu}, \\ \delta \psi &= -\psi_{,\varrho}\, \xi^{\varrho}, \quad \delta \psi^{*} = -\psi^{*}_{,\varrho}\, \psi^{\varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Bei einer infinitesimalen Beintransformation (2′), (35):

$$\left.\begin{aligned} \delta h^{\mu}_{m} &= \omega_{\nu m} h^{\mu}_{\nu}, \quad \delta \varphi_{\mu} = 0, \\ \delta \psi &= -\tfrac{1}{4} \omega_{k\nu} \alpha^{\dagger}_{k} \alpha_{\nu} \psi, \quad \delta \psi^{*} = \tfrac{1}{4} \omega_{k\nu} \psi^{*} \alpha_{k} \alpha^{\dagger}_{\nu}. \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

Schließlich bei einer infinitesimalen Eichtransformation (27), (29):

$$\delta h^{\mu}_{m} = 0, \quad \delta \varphi_{\mu} = \lambda_{,\mu}, \quad \delta \psi = i \varepsilon \lambda \psi, \quad \delta \psi^{*} = -i \varepsilon \lambda \psi^{*}. \tag{67}$$

Aus (57) bis (67) folgen die Identitäten:

$$(F_{k\varrho} h^{\mu}_{k})_{/\mu} + f_{\varrho\mu} F^{\mu} + F_{k\mu} (h^{\mu}_{\nu} \gamma_{k\nu\varrho} + n_{k} f_{\varrho}^{\cdot\mu})$$
$$- \varphi_{\varrho} \cdot F^{\mu}_{/\mu} + H \psi_{,\varrho} + \psi^{*}_{,\varrho} H^{*} \equiv 0, \tag{68}$$

$$F_{k\mu} h^{\mu}_{\nu} - F_{\nu\mu} h^{\mu}_{k} + \tfrac{1}{4} \{H (\alpha^{\dagger}_{k} \alpha_{\nu} - \alpha^{\dagger}_{\nu} \alpha_{k})\, \psi - \psi^{*} (\alpha_{k} \alpha^{\dagger}_{\nu} - \alpha_{\nu} \alpha^{\dagger}_{k})\, H^{*}\} \equiv 0, \tag{69}$$

$$F^{\mu}_{/\mu} - i \varepsilon (H \psi - \psi^{*} H^{*}) \equiv 0. \tag{70}$$

Die Anzahl der Gleichungen (60, (61), (62) ist 32, die der Identitäten (68), (69), (70) 15. Es bleiben daher nur 17 voneinander unabhängige Gleichungen zur Bestimmung des Feldzustandes, genau wie bei der früheren Darstellung[1]) mit $h_\delta^\varrho = 0$. Da aber die h_δ^ϱ von Null verschieden sein müssen, weil sie gegenüber (2) invariant sind und sich also nicht wegtransformieren lassen, so müssen die Feldgleichungen (60), (61), (62) eine 4-parametrische Willkür enthalten, welche durch nachträgliche Bedingungen beseitigt werden kann. Unsere Theorie bietet also eine Möglichkeit, die Abweichungen vom Determinismus zu begreifen, indem diese Abweichungen eine Folge davon sind, daß G_5, auf das sich ψ beziehen, nichtholonome Struktur hat.

§ 9. Grundidentitäten. Da für infinitesimale Variationen der h_m^u, φ_μ auch

$$\delta \int G \sqrt{g}\, \mathrm{d}x \equiv 0, \tag{71}$$

so folgt aus (68), (69), (70), wenn wir statt $F_{k\,u}, F_\mu$ nur die von (59) herrührenden Glieder einsetzen:

$$G_{|\mu}^u \equiv 0, \tag{72}$$

$$2 G_{\varrho|\mu}^{\ u} + f_{\varrho\,\mu} G^u \equiv 0. \tag{73}$$

Die Identität (69) drückt nur die Symmetrie des Tensors $G_{\mu\,\nu}$ aus.

Wir wollen nun die Diracsche Gleichung (55) als unbedingt erfüllt betrachten. Dann folgt aus (68), (69), (70) und

$$\delta \int M \sqrt{g}\, \mathrm{d}x \equiv 0 \tag{74}$$

für infinitesimale Variationen der h_m^u, φ_μ, ψ, ψ^*:

$$M_{|\mu}^u = 0, \tag{75}$$

$$h_{r\mu} M_{r\nu} = h_{r\nu} M_{r\mu}, \quad n_r M_{r\mu} = 0, \tag{76}$$

$$(M_{r\varrho} h_r^u)_{|\mu} + f_{\varrho\mu} M^u = 0. \tag{77}$$

Eine Vergleichung der (61), (73), (77) zeigt, daß unabhängig von (60):

$$(M_{r\varrho} h_r^u - 2 G_\varrho^u)_{|\mu} = 0. \tag{78}$$

Anhang. Die explizite Ausrechnung der verallgemeinerten Riccischen Drehkoeffizienten $\gamma_{k\,m\,\varrho}$ liefert:

$$\begin{aligned}\gamma_{k\,m\,\varrho} = {} & (h_k^\varkappa n_m - h_m^\varkappa n_k) f_{\varrho\varkappa} + \tfrac{1}{2}(n_{k,\varrho} n_m - n_{m,\varrho} n_k) \\ & + \tfrac{1}{2} n_{r,\varkappa} h_{r\varrho} \cdot (n_k h_m^\varkappa - n_m h_k^\varkappa) \\ & + \tfrac{1}{2}(h_{k,\varrho}^\varkappa h_{m\varkappa} - h_{m,\varrho}^\varkappa h_{k\varkappa}) + \tfrac{1}{2} h_{r\varrho} h_{r\sigma} (h_{k,\varkappa}^\sigma h_m^\varkappa \\ & - h_{m,\varkappa}^\sigma h_k^\varkappa) + \tfrac{1}{2} h_{r,\varkappa}^\sigma h_{r\varrho} (h_{k\sigma} h_m^\varkappa - h_{m\sigma} h_k^\varkappa).\end{aligned}$$

[1]) Vgl. unsere zitierte Arbeit S. 727

Die zweite Fassung[1]) der Theorie von A. Einstein und W. Mayer scheint uns keine wirklich einheitliche Beschreibung von Feld und Materie zu liefern, da die als Stromkomponenten gedeuteten Größen nicht als die Diracschen

$$\psi^* \alpha^\mu \psi$$

interpretiert werden können. Auch die übrigen das Materiefeld darstellenden Größen sind nicht die von der Wellenmechanik verlangten. Aus diesem Grunde sind wir zu der Einsicht geneigt, daß zwar Gravitation und Elektromagnetismus einheitlich beschreibbar sind, aber mit den die Materie ausdrückenden ψ-Funktionen nur äußerlich verknüpft werden können, d. h. vermöge dem Wirkungsprinzip:

$$\delta \int (M - G) \sqrt{g}\, \mathrm{d}x = 0.$$

[1]) Berliner Ber. 1932, Nr. 11/12.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über die photographische Messung sehr schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten.

Von **G. Szivessy, A. Dierkesmann** und **Cl. Münster** in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

I. Einleitung. § 1. Definitionen. § 2. Ziel der neuen Methoden. § 3. Bestandteile der neuen Meßanordnung. — *II. Prinzip der Meßverfahren. a) Allgemeine Grundlagen.* § 4. Interferenzerscheinungen einer Kristallplatte in parallelem elliptisch polarisiertem Lichte. § 5. Halbschattenbedingung. § 6. Grundlagen zweier Meßmethoden. *b) Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam drehbar.* § 7. Die Halbschattenazimute. § 8. Größenbeziehungen zwischen den Halbschattenazimuten. § 9. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute. § 10. Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen. § 11. Bestimmung von $|\varepsilon|$. § 12. Berechnung von φ aus den Beobachtungselementen. § 13. Berechnung von ψ aus den Beobachtungselementen. *c) Fester Analysator und drehbare Halbschattenplatte.* § 14. Die Halbschattenazimute. § 15. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute. § 16. Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen. § 17. Berechnung von φ aus den Beobachtungselementen. § 18. Berechnung von ψ aus den Beobachtungselementen. — *III. Durchführung der Meßverfahren. a) Allgemeines.* § 19. Meßanordnung. § 20. Phasendifferenz der Halbschattenplatte. § 21. Bestimmung der Halbschattenazimute. § 22. Anwendungsbereich der beiden Meßmethoden. *b) Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam drehbar.* § 23. Bestimmung von φ und ψ. § 24. Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse. § 25. Meßgrenzen und Meßgenauigkeit. *c) Fester Analysator und drehbare Halbschattenplatte.* § 26. Bestimmung von φ und ψ. § 27. Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse. § 28. Meßgrenzen und Meßgenauigkeit.

I. Einleitung.

§ 1. Definitionen. Bei einer *elliptisch polarisierten monochromatischen Parallelstrahlung* wird die Lage der Schwingungsellipse durch das *Azimut* $\varphi\left(-\frac{\pi}{2} \gtrless \varphi \leqq \frac{\pi}{2}\right)$ festgelegt, welches die große Ellipsenachse mit einer gegebenen festen, senkrecht zur Parallelstrahlung liegenden Richtung s bildet (Fig. 1); den positiven Sinn von φ legen wir, wie im folgenden bei allen Azimuten, so fest, daß der mit wachsendem φ verbundene Drehsinn zusammen mit der Richtung der fortschreitenden Parallelstrahlung eine Rechtsschraubung bildet. Die *Gestalt der Schwingungsellipse* ist durch den

Elliptizitätswinkel ψ bestimmt, der sich aus der großen Ellipsenachse $2a$ und der kleinen Ellipsenachse $2b$ gemäß der Beziehung

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{b}{a}\left(0 \leqq \psi \leqq \frac{\pi}{4}\right) \tag{1}$$

ergibt.

Die *Bestimmung des Polarisationszustandes* der elliptisch polarisierten Parallelstrahlung erfordert bekanntlich die *Messung von* φ *und* ψ, sowie die *Ermittlung des Umlaufsinnes* der Schwingungsellipse.

Anläßlich einer Untersuchung über den elektrooptischen Kerreffekt waren wir genötigt, *sehr schwach elliptisch polarisierte Parallelstrahlung im Ultravioletten* auszumessen; im folgenden geben wir eine Darstellung der zu diesem Zweck ausgearbeiteten Meßverfahren, welche den bisher im Ultravioletten benutzten Methoden beträchtlich überlegen sind.

§ 2. Ziel der neuen Methoden. Die Hauptschwierigkeit bei der Ausmessung sehr schwach elliptisch polarisierten Lichtes liegt bekanntlich in der Bestimmung des Elliptizitätswinkels ψ; hierfür besaß man bisher im sichtbaren Spektralbereich empfindlichere Methoden als im Ultravioletten. Während nämlich die für das sichtbare Licht brauchbaren, hochempfindlichen Glimmerkompensatoren — z. B. der Bracesche Kompensator[1]) oder der etwas einfachere, von uns kürzlich beschriebene Halbschattenkompensator[2]) — noch Elliptizitätswinkel von der Größe $2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ mit etwa 1% Genauigkeit zu messen gestatten, können mit den bisher für den ultravioletten Spektralbereich ausgearbeiteten photographischen Methoden von Voigt[3]) und von uns[4]) so kleine Werte ψ nicht mehr erfaßt werden; in der Tat läßt sich die untere Grenze bei der Voigtschen Methode nicht viel unter $3 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi$ und bei unserer früheren Methode nicht unter $8 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$ herabdrücken, falls eine Meßgenauigkeit von mindestens 1% verlangt wird.

Die bei dem in § 1 erwähnten Anlaß von uns benötigte Methode zur Messung von ψ im Ultravioletten sollte nun folgenden Anforderungen genügen:

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Instrkde. **47**, 148, 1927; vgl. auch Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, XIX, Kap. 28. (Besondere Meßmethoden von G. Szivessy.) Ziff. 30, 1928.

[2]) G. Szivessy, ZS. f. Krist. **77**, 239, 1931; G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **11**, 949, 1931; ZS. f. Instrkde. **52**, 337, 1932.

[3]) W. Voigt, Phys. ZS. **2**, 303, 1901; R. S. Minor, Ann. d. Phys. (4) **10**, 581, 1903.

[4]) G. Szivessy u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **53**, 13, 1929; **70**, 750, 1931.

1. Bezüglich Empfindlichkeit und Meßgenauigkeit sollte sie den leistungsfähigsten der im Sichtbaren gebräuchlichen Methoden gleichkommen.

2. Zwecks Erleichterung der Justierung und Herabdrückung störender innerer Reflexionen sollte nur *eine* Hilfsplatte in den Gang der zu messenden Strahlung gebracht werden.

3. Die Empfindlichkeit sollte variierbar sein.

§ 3. Bestandteile der neuen Meßanordnung. Eine unmittelbare Verwendung der in § 2 erwähnten Glimmerkompensatoren im Ultravioletten, etwa unter Benutzung der von uns früher angegebenen photographischen Halbschattenbestimmung, erwies sich als unmöglich. Die Halbschattenvorrichtungen jener Kompensatoren sind nämlich *unsymmetrisch*, und die Theorie des Meßverfahrens setzt bei ihnen verschwindende Absorption der Halbschattenplatte voraus; in Wirklichkeit zeigen aber auch aus „bestem optischem" Glimmer hergestellte, sehr dünne Halbschattenplatten schon im langwelligen Ultravioletten eine so beträchtliche Absorption, daß mit ihnen eine einwandfreie Durchführung des Halbschattenverfahrens unmöglich ist. Um im Ultravioletten Messungen mit den genannten Kompensatoren zu ermöglichen, müßte man die Glimmerplatten durch parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzkristallplatten oder durch schwach gepreßte, ursprünglich spannungsfreie Quarzglasplatten ersetzen. Wir haben aber hiervon beim Braceschen Kompensator abgesehen, da er der im vorigen Paragraphen vermerkten Forderung 2 ohnehin nicht genügt[1]); dagegen läßt sich, wie wir zeigen werden, unser erwähnter Halbschattenkompensator in der vorhin angegebenen Weise für den Gebrauch im Ultravioletten modifizieren.

Die im folgenden zu besprechenden Methoden bedienen sich im wesentlichen einer einzelnen, schwach doppelbrechenden Quarzplatte, die nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt, in Verbindung mit einem ultraviolett-durchlässigen linearen Analysator. Die Quarzplatte ist entweder gemeinsam mit dem Analysator oder für sich allein drehbar; wie sich aus dem folgenden ergibt, besitzt jede der beiden Anordnungen gewisse Vorzüge und gestattet außer der Messung des Elliptizitätswinkels ψ die gleichzeitige Bestimmung des Azimuts φ, sowie des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse.

[1]) Die modifizierte Form des Braceschen Kompensators, die wir kürzlich [ZS. f. Krist. (A) **82**, 258, 1932] beschrieben haben, gestattet zwar die Messung der *Phasendifferenz* einer schwach doppelbrechenden Schicht im Ultravioletten; zur Messung des *Elliptizitätswinkels* einer gegebenen, elliptisch polarisierten Strahlung ist sie jedoch nicht verwendbar.

Wir besprechen zunächst das *Prinzip der beiden Meßverfahren* (Abschnitt II), und daran anschließend *ihre Durchführung* (Abschnitt III).

II. Prinzip der Meßverfahren.

a) Allgemeine Grundlagen.

§ 4. Interferenzerscheinungen einer Kristallplatte in parallelem, elliptisch polarisiertem Lichte. Eine *elliptisch polarisierte, monochromatische Parallelstrahlung* von der Wellenlänge λ (im Vakuum) möge *senkrecht auf eine planparallele Platte eines nicht absorbierenden, nicht aktiven Kristalls fallen* und nach dem Austritt aus derselben durch einen *linearen Analysator* hindurchgehen. Wir bezeichnen wieder (vgl. § 1) die große Achse der Schwingungsellipse der auffallenden Strahlung mit $2a$, die kleine Achse mit $2b$ und das Azimut der großen Achse gegen die gegebene feste Richtung s mit φ. Das Azimut der Schwingungsrichtung A des Analysators gegen s sei α; ξ bzw. η sei die beschleunigende bzw. verzögernde Hauptschwingungsrichtung der Kristallplatte und ε das Azimut von ξ gegen A. Die gegenseitigen Lagen dieser Richtungen sind aus Fig. 1 zu ersehen.

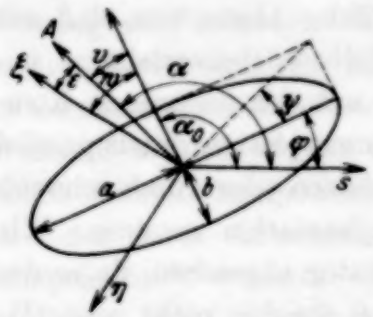


Fig. 1. Gegenseitige Lagen der Schwingungsrichtungen.

Ist J_0 die Intensität der parallel zu a schwingenden Lichtvektorkomponente der auffallenden Strahlung und Δ die Phasendifferenz der Kristallplatte, d. h. der (stets positive) Gangunterschied, um den beim Austritt aus der Platte die beschleunigte Hauptschwingungskomponente der verzögerten vorauseilt, so ergibt sich für die *Intensität J der aus dem Analysator austretenden Strahlung* durch eine einfache Rechnung

$$J = J_0\Big[\cos^2(\alpha - \varphi) + \operatorname{tg}^2\psi \sin^2(\alpha - \varphi) - \sin 2\varepsilon \sin\frac{\Delta}{2}\Big\{(1 - \operatorname{tg}^2\psi)\sin 2(\alpha + \varepsilon - \varphi)\sin\frac{\Delta}{2} \mp 2\operatorname{tg}\psi\cos\frac{\Delta}{2}\Big\}\Big], \quad (2)$$

wobei $\operatorname{tg}\psi$ gemäß (1) definiert ist; bei dem letzten Gliede rechts gilt das *obere bzw. untere Vorzeichen*, je nachdem die auffallende Strahlung *links- bzw. rechtselliptisch polarisiert* ist.

Wir bezeichnen nun das Azimut der kleinen Ellipsenachse gegen s mit α_0, schreiben also

$$\alpha_0 = \varphi + \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

und setzen weiterhin

$$\alpha - \alpha_0 = v; \tag{4}$$

v ist dann offenbar das Azimut der Schwingungsrichtung A des Analysators gegen die kleine Ellipsenachse und der Ausdruck (2) für J wird jetzt

$$J = J_0 \Big[\sin^2 v + \operatorname{tg}^2 \psi \cos^2 v + \sin 2\varepsilon \sin \frac{\Delta}{2} \Big\{ (1 - \operatorname{tg}^2 \psi) \sin 2(v + \varepsilon) \sin \frac{\Delta}{2} \pm 2 \operatorname{tg} \psi \cos \frac{\Delta}{2} \Big\} \Big], \tag{5}$$

wobei bezüglich des Vorzeichens des letzten Gliedes wieder das zu (2) bemerkte gilt.

§ 5. Halbschattenbedingung. Wir fragen jetzt nach den speziellen Azimuten, welche man Kristallplatte und Analysator geben muß, damit die Intensität der aus dem Analysator austretenden Strahlung dieselbe ist wie nach Entfernung der Kristallplatte aus dem Strahlengang. Man kann diese Azimute experimentell finden, wenn man Kristallplatte und Analysator drehbar anordnet und außerdem erstere nur das *halbe* Gesichtsfeld bedecken läßt; die gesuchten Azimute sind dann dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Intensität $\overline{J}$ zeigen, d. h. sogenannter *Halbschatten* eintritt. Aus diesem Grunde nennen wir jene Azimute *Halbschattenazimute*; die Kristallplatte bezeichnen wir weiterhin als *Halbschattenplatte*.

Befindet sich letztere überhaupt nicht im Strahlengang, so ergibt sich die Intensität J' des aus dem Analysator austretenden Lichtes, indem in (5) $\Delta = 0$ gesetzt wird; es ist also

$$J' = J_0 (\sin^2 v + \operatorname{tg}^2 \psi \cos^2 v). \tag{6}$$

Beim Halbschatten muß

$$J = J' \; (= \overline{J}) \tag{7}$$

sein; hieraus ergibt sich bei Benutzung von (5) und (6) als *Halbschattenbedingung* die Gleichung

$$\sin 2\varepsilon \sin \frac{\Delta}{2} \Big\{ (1 - \operatorname{tg}^2 \psi) \sin 2(v + \varepsilon) \sin \frac{\Delta}{2} \pm 2 \operatorname{tg} \psi \cos \frac{\Delta}{2} \Big\} = 0,$$

welche bei beliebigem Δ in die beiden Gleichungen

$$\sin 2\varepsilon = 0 \tag{8}$$

und

$$(1 - \operatorname{tg}^2 \psi) \sin 2(v + \varepsilon) \sin \frac{\Delta}{2} \pm 2 \operatorname{tg} \psi \cos \frac{\Delta}{2} = 0 \tag{9}$$

zerfällt; hierbei gilt beim letzten Gliede von (9) wieder das obere bzw. untere Vorzeichen, je nachdem die auffallende Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist.

Gleichung (8) enthält die triviale Aussage, daß bei beliebigen Werten ψ, Δ und v stets Halbschatten vorhanden ist, falls die Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des Analysators liegen; trifft aber diese spezielle Orientierung nicht zu, so gibt Gleichung (9) die Bedingung, die im Falle einer Halbschattenstellung bei beliebigen Werten ψ und Δ von den Azimuten v und ε erfüllt sein muß.

§ 6. Grundlagen zweier Meßmethoden. Aus Gleichung (9) folgt

$$\operatorname{tg} 2\psi = \mp \sin 2(v + \varepsilon) \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}. \tag{10}$$

Setzt man

$$v + \varepsilon = w, \tag{11}$$

so bedeutet w offenbar das Azimut der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung ξ der Halbschattenplatte gegen die kleine Ellipsenachse (vgl. Fig. 1); die Gleichungen (8) und (10) gehen dann über in

$$\sin 2(w - v) = 0 \tag{12}$$

und

$$\operatorname{tg} 2\psi = \mp \sin 2w \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}. \tag{13}$$

Die Gleichungen (10) und (13) liefern die beiden folgenden Methoden zur *Bestimmung des Elliptizitätswinkels* ψ:

α) Bei gegebenen Werten ε und Δ wird ein Halbschattenazimut v aufgesucht, was durch *gemeinsames Drehen von Analysator und Halbschattenplatte* (bei konstant gehaltenem ε) erfolgt. Bei bekanntem ε und Δ und gemessenem v berechnet sich dann ψ gemäß Gleichung (10).

β) Bei gegebenen Werten v und Δ wird ein Halbschattenazimut w aufgesucht, was durch *Drehen der doppelbrechenden Halbschattenplatte* (bei konstantem v, d. h. *feststehendem Analysator*) erfolgt. Bei bekanntem Δ und gemessenem w berechnet sich dann ψ gemäß Gleichung (13).

Wie sich zeigen wird, gestattet die Messung der Halbschattenazimute v bzw. w bei beiden Methoden auch die *Bestimmung des Azimuts* φ *der Schwingungsellipse*, sowie die *Ermittlung ihres Umlaufsinnes*; wir wenden uns nun den Einzelheiten dieser beiden Methoden zu.

b) Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam drehbar.

§ 7. Die Halbschattenazimute. Werden Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam bei konstant gehaltenem ε gedreht, so sind die Halb-

schattenazimute die *Wurzeln* der Gleichung (10); diese sind nur dann reell, wenn

$$\operatorname{tg} 2\psi \leqq \left| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} \right| \tag{14}$$

ist. Bezeichnen wir sie mit v' und v'', so folgt aus (10)

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} v' &= \frac{\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\cos 2\varepsilon - \sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\psi}}{\mp \operatorname{tg} 2\psi + \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2\varepsilon}, \\ \operatorname{tg} v'' &= \frac{\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\cos 2\varepsilon + \sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\psi}}{\mp \operatorname{tg} 2\psi + \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2\varepsilon}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wobei für das erste Glied der Nenner das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, je nachdem die auffallende Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist.

Bei einer vollen Umdrehung des Systems Analysator-Halbschattenplatte erhält man beim Bestehen der Ungleichung (14) *vier Halbschattenazimute*, die wir mit v_1, v_2, v_3, v_4 bezeichnen und für die

$$v_1 = v', \quad v_2 = v'', \quad v_3 = \pi + v', \quad v_4 = \pi + v'' \tag{16}$$

geschrieben werden kann, wobei v' und v'' die aus (15) folgenden *spitzen* Winkel bedeuten sollen. Je zwei nicht aufeinanderfolgende dieser Halbschattenazimute liegen somit um π auseinander; zwei aufeinanderfolgende liegen nur dann um $\pi/2$ auseinander, wenn entweder $\Delta = (2k+1)\pi$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$) oder $\psi = 0$ ist, denn aus (15) und (16) folgt

$$\operatorname{tg}(v_2 - v_1) = \operatorname{tg}(v_4 - v_3) = \mp \frac{\sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\psi}}{\operatorname{tg} 2\psi}. \tag{17}$$

Aus (15) und (16) ergibt sich weiter

$$v_1 + v_2 = \frac{\pi}{2} - 2\varepsilon. \tag{18}$$

Der vorhin erwähnte spezielle Wert $\psi = 0$ entspricht dem Grenzfalle, daß die *auffallende Strahlung linear polarisiert* ist. Ein zweiter Grenzfall ist der, daß $\psi = \frac{\pi}{4}$, die *auffallende Strahlung somit zirkular polarisiert* ist; in diesem letzteren Falle sind, wie schon aus (10) folgt, die Halbschattenazimute nur dann reell, wenn $\Delta = (2k+1)\pi$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$) ist, und es wird dann jedes beliebige Azimut v zu einem Halbschattenazimut.

Wir *schließen weiterhin den Fall zirkular polarisierten Lichtes aus*, schreiben also für ψ das Intervall

$$0 \gtreqless \psi < \frac{\pi}{4} \tag{19}$$

vor; *außerdem machen wir für Δ stets die (für unsere folgenden Betrachtungen allein in Frage kommende) Annahme*

$$4\,\psi < \Delta < \pi. \tag{20}$$

Von den vier Halbschattenazimuten (16) *kann prinzipiell jedes benutzt werden, um (bei bekanntem ε und Δ) den gesuchten Elliptizitätswinkel ψ gemäß* (10) *zu ermitteln*; doch kommen, wie wir sehen werden (vgl. § 10), hierfür aus meßtechnischen Gründen immer nur zwei um π auseinanderliegende in Frage.

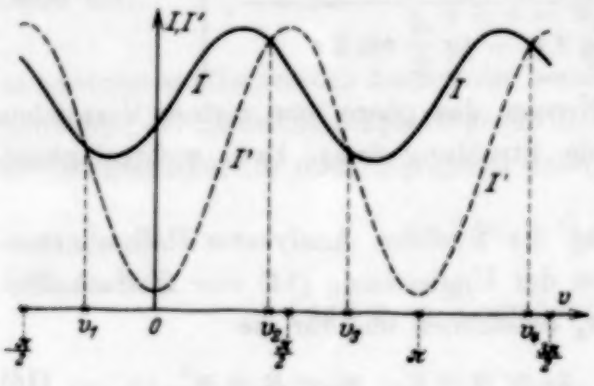


Fig. 2.
Intensitätskurven der beiden Gesichtsfeldhälften.

Die *Abhängigkeit der Intensitäten J und J' von v* wird durch Fig. 2 veranschaulicht, die sich auf eine linkselliptisch polarisierte Strahlung bezieht; die auf J bezügliche Kurve ist ausgezogen, die auf J' bezügliche gestrichelt gezeichnet und neben dem Bestehen der Grenzen (19) und (20) angenommen, daß $\operatorname{tg} 2\,\psi < \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} |\sin 2\,\varepsilon|$ ist.

§ 8. Größenbeziehungen zwischen den Halbschattenazimuten. Zwischen den Beträgen der Halbschattenazimute (16) bestehen gewisse Zusammenhänge, die aus (15) unmittelbar folgen; da wir dieselben im folgenden benötigen, sollen sie kurz zusammengestellt werden.

a) Bei gegebenen Werten ψ, ε und Δ sind $|v_1|$ und $|v_2|$ für eine linkselliptisch polarisierte Strahlung größer als für eine rechtselliptisch polarisierte bzw. umgekehrt, je nachdem $\sin 2\,\varepsilon > 0$ bzw. $\sin 2\,\varepsilon < 0$ ist; *eine Umkehrung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse bedingt somit eine Änderung der Beträge von v_1 und v_2.*

Bei gegebenen Werten ψ und Δ und bestimmtem Umlaufsinn der Schwingungsellipse bewirkt ferner ein Vorzeichenwechsel von $\cos 2\,\varepsilon$

bei unverändertem Vorzeichen von $\sin 2\varepsilon$[1]) ein Vertauschen der Beträge von v_1 und v_2. Dagegen wirkt sich für diese Beträge ein Vorzeichenwechsel von $\sin 2\varepsilon$ bei unverändertem Vorzeichen von $\cos 2\varepsilon$[2]) wie eine Umkehrung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse aus, und zwar bedingt *ein Übergang von* $+\sin 2\varepsilon$ *in* $-\sin 2\varepsilon$ *bei einer linkselliptisch polarisierten Strahlung Verkleinerung, bei einer rechtselliptisch polarisierten Strahlung Vergrößerung von* $|v_1|$ *und* $|v_2|$; *dieses Verhalten liefert eine Möglichkeit, den Umlaufsinn der Schwingungsellipse zu ermitteln.*

b) Bezeichnen wir mit v_k dasjenige der beiden Azimute v_1 und v_2, welches den kleineren Betrag besitzt, so ist $v_k = v_1$ bzw. $v_k = v_2$, je nachdem $\cos 2\varepsilon > 0$ bzw. $\cos 2\varepsilon < 0$ ist; ein Vorzeichenwechsel von $\cos 2\varepsilon$ bei unverändertem Vorzeichen von $\sin 2\varepsilon$[1]) führt v_k in einen durch die Gleichung

$$v_k + \overline{v_k} = 0 \tag{21}$$

bestimmten Wert $\overline{v_k}$ über.

Wir denken uns nun *bei gegebenem* ψ *und bestimmtem Umlaufsinn der Schwingungsellipse entweder* ε *gegeben und* Δ *variiert, oder* Δ *gegeben und* ε *variiert und fragen nach den hierbei auftretenden Änderungen von* v_k. Um diese zu übersehen, definieren wir durch

$$|\operatorname{tg} 2\varepsilon| = \operatorname{tg} 2|\varepsilon| \tag{22}$$

einen zwischen 0 und $\pi/4$ liegenden Winkel $|\varepsilon|$, so daß ε mit einem der vier Werte

$$-|\varepsilon|, \quad +|\varepsilon|, \quad \frac{\pi}{2} - |\varepsilon|, \quad \frac{\pi}{2} + |\varepsilon| \tag{23}$$

identisch ist und setzen

α) $v_k = v_k'$, falls die Strahlung linkselliptisch polarisiert und $\sin 2\varepsilon > 0$, oder falls sie rechtselliptisch polarisiert und $\sin 2\varepsilon < 0$ ist;

β) $v_k = v_k''$, falls die Strahlung linkselliptisch polarisiert und $\sin 2\varepsilon < 0$, oder falls sie rechtselliptisch polarisiert und $\sin 2\varepsilon > 0$ ist.

Wie aus (15) folgt, ist $|v_k''| < |v_k'|$.

Um $|v_k|$ in seiner *Abhängigkeit von* Δ zu übersehen, denken wir uns Δ bei gegebenem ε innerhalb der durch (20) vorgeschriebenen Grenzen variiert. $|v_k'|$ nimmt dann mit zunehmendem Δ monoton von $\frac{\pi}{4} + |\varepsilon|$ bis $|\varepsilon|$ ab; $|v_k''|$ nimmt zunächst monoton von $\frac{\pi}{4} - |\varepsilon|$ bis 0 ab, wenn Δ von

[1]) Zu erzielen, indem ε durch Drehen der Halbschattenplatte in ihrer Ebene in $\frac{\pi}{2} - \varepsilon$ oder $\frac{3\pi}{2} - \varepsilon$ übergeführt wird.

[2]) Zu erzielen, indem ε durch Drehen der Halbschattenplatte in ihrer Ebene in $-\varepsilon$ oder $\pi - \varepsilon$ übergeführt wird.

$4\,\psi$ bis 2 arc tg $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\sin 2|\varepsilon|}\right)$ geht, und weiter monoton von 0 bis $|\varepsilon|$ zu, wenn Δ von 2 arc tg $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\sin 2|\varepsilon|}\right)$ bis π zunimmt. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 3a dargestellt.

Zur *Abhängigkeit des* $|v_k|$ *von* $|\varepsilon|$ ist zu sagen, daß, wie schon am Schluß von § 5 bemerkt, v_k' und v_k'' im Falle $|\varepsilon| = 0$ jeden beliebigen Wert an-

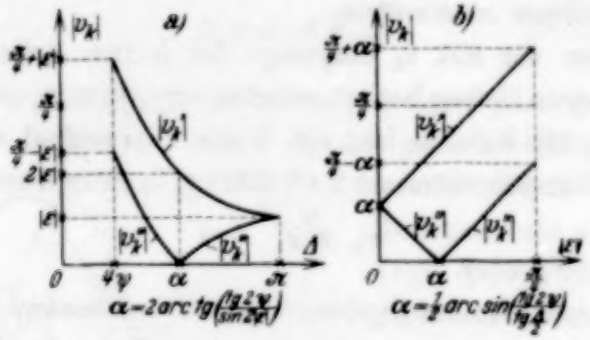


Fig. 3. Abhängigkeit der Azimute $|v_k'|$ und $|v_k''|$ von Δ und $|\varepsilon|$.

nehmen. Verändert man $|\varepsilon|$ [bei gemäß (20) gegebenem Δ] von 0 bis $\pi\,4$, so nimmt $|v_k'|$ mit zunehmendem $|\varepsilon|$ monoton von $\frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ bis $\frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right) + \frac{\pi}{4}$ zu; $|v_k''|$ nimmt zunächst monoton von $\frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ bis 0 ab, wenn $|\varepsilon|$ von 0 bis $\frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ geht, und weiter monoton von 0 bis $\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ zu, wenn $|\varepsilon|$ von $\frac{1}{2}$ arc sin $\left(\frac{\mathrm{tg}\,2\psi}{\mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ bis $\frac{\pi}{4}$ zunimmt. Dieses Verhalten ist durch Fig. 3b veranschaulicht.

Aus (15) ergibt sich schließlich, daß *bei gegebenen Werten* ψ, Δ *und* $|\varepsilon|$ *und bestimmtem Umlaufsinn der Schwingungsellipse die* [durch Vorzeichenwechsel von $\sin 2\varepsilon$ zu erhaltenden[1])] *Azimute* v_k' *und* v_k'' *gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen haben, je nachdem* $\mathrm{tg}\,2\psi \gtrless \mathrm{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$ *bzw.*

[1]) Zu erzielen, indem ε durch Drehen der Halbschattenplatte in ihrer Ebene in $-\varepsilon$, $\frac{\pi}{2} + \varepsilon$, $\pi - \varepsilon$ oder $\frac{3\pi}{2} + \varepsilon$ übergeführt wird.

$\operatorname{tg} 2\psi < \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$ *ist.* Zwischen v_k' und v_k'' bestehen weiter die gleichfalls aus (15) folgenden Beziehungen

$$|v_k'| \mp |v_k''| = 2|\varepsilon|, \quad |v_k'| \pm |v_k''| = \arcsin\left(\frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}}\right), \tag{24}$$

in welchen das obere bzw. das untere Vorzeichen zu nehmen ist, je nachdem v_k' und v_k'' gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

§ 9. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute. Die gegenseitigen Lagen der Halbschattenazimute (16) hängen, wie die Beziehungen (17) und (18) zeigen, von den Größen ψ, Δ und ε, sowie vom Umlaufsinn der Schwingungsellipse ab; sie lassen sich [bei Beschränkung von Δ auf das Intervall (20) und Ausschluß des trivialen Falles (8)] in folgender Weise übersehen.

a) $\operatorname{tg} 2\psi > \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$. In diesem Falle wird bei linkselliptisch polarisierter Strahlung $-\frac{\pi}{2} < v_2 < v_1 < 0$ bzw. $0 < v_2 < v_1 < +\frac{\pi}{2}$ und bei rechtselliptisch polarisierter Strahlung $0 < v_1 < v_2 < +\frac{\pi}{2}$ bzw. $-\frac{\pi}{2} < v_1 < v_2 < 0$, je nachdem $\cos 2\varepsilon > 0$ bzw. $\cos 2\varepsilon < 0$ ist. Hieraus folgt insbesondere, daß bei $0 < \varepsilon < \frac{\pi}{4}$ *die Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist, je nachdem die Halbschattenazimute* v_1 *und* v_2 *negativ bzw. positiv sind; diese Beziehung liefert eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse.*

Die gegenseitige Lage der Halbschattenazimute in diesem Falle ist aus Fig. 4a zu ersehen, die für eine rechtselliptisch polarisierte Strahlung und $\cos 2\varepsilon > 0$ gezeichnet ist; diese Lagebeziehung gilt sowohl für $\sin 2\varepsilon > 0$ als auch für $\sin 2\varepsilon < 0$, doch sind im ersteren Falle [vgl. § 8, a)] die Beträge von v_1 und v_2 kleiner als im letzteren.

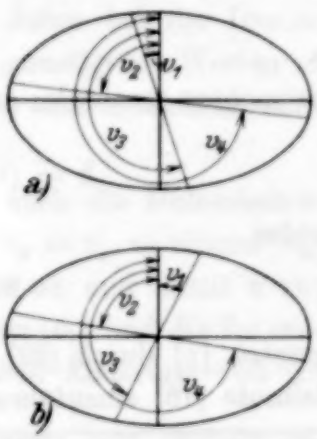


Fig. 4. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute.

b) $\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$. In diesem Grenzfalle wird bei linkselliptisch polarisierter Strahlung $v_1 = -2\varepsilon$, $v_2 = \pm\frac{\pi}{2}$ und bei rechtselliptisch polarisierter Strahlung $v_1 = 0$, $v_2 = \frac{\pi}{2} - 2\varepsilon$ bzw. umgekehrt, je nachdem $\sin 2\varepsilon > 0$ bzw. $\sin 2\varepsilon < 0$ ist.

c) $\operatorname{tg} 2\psi < \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$. In diesem Falle hat man unabhängig vom Umlaufsinn $-\frac{\pi}{2} < v_1 < 0 < v_2 < +\frac{\pi}{2}$ bzw. $-\frac{\pi}{2} < v_2 < 0 < v_1 < +\frac{\pi}{2}$, je nachdem $\sin 2\varepsilon > 0$ bzw. $\sin 2\varepsilon < 0$ ist; hierbei gilt [vgl. § 8, b)] $|v_1| < |v_2|$ bzw. $|v_1| > |v_2|$, je nachdem $\cos 2\varepsilon > 0$ bzw. $\cos 2\varepsilon < 0$ ist.

Auf diesen Fall bezieht sich Fig. 4b, die für $\sin 2\varepsilon > 0$, $\cos 2\varepsilon > 0$ gezeichnet ist; diese Lagebezeichnung gilt sowohl für links-, als auch für rechtselliptisch polarisierte Strahlung, doch sind für erstere [vgl. § 8, a)] die Beträge von v_1 und v_2 größer als für letztere.

§ 10. Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen. Wir haben jetzt festzustellen, wie die Größen Δ und ε bei gegebenem ψ zu wählen sind, damit die *Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen* möglichst günstig wird.

Ändert man ein Halbschattenazimut um den kleinen Betrag δv, so ändert sich die ursprünglich gleiche, durch (7) gegebene Intensität $\bar{J}$ der beiden Gesichtsfeldhälften um die Beträge $\overline{\frac{\partial J}{\partial v}}\delta v$ und $\overline{\frac{\partial J'}{\partial v}}\delta v$, wobei $\overline{\frac{\partial J}{\partial v}}$ und $\overline{\frac{\partial J'}{\partial v}}$ die Werte der Größen $\frac{\partial J}{\partial v}$ und $\frac{\partial J'}{\partial v}$ für das betreffende Halbschattenazimut bedeuten. Als *Maß für die Halbschattenempfindlichkeit* kann bekanntlich die Größe

$$h = \frac{\left|\overline{\frac{\partial J}{\partial v}} - \overline{\frac{\partial J'}{\partial v}}\right|}{2\bar{J}} \tag{25}$$

betrachtet werden[1]); aus (25), (5), (6) und (16) folgt

$$h = (1 - \operatorname{tg}^2\psi)\, p \frac{\sin 2|\varepsilon|}{\sin^2 v_i + \operatorname{tg}^2\psi \cos^2 v_i}, \tag{26}$$

wobei

$$p = \frac{1}{2}\sin\Delta\sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\psi} \tag{27}$$

gesetzt, $|\varepsilon|$ durch (22) definiert und für v_i eines der vier Halbschattenazimute (16) einzuführen ist. Da, wie man ohne weiteres einsieht, h für

[1]) Vgl. z. B. Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, XIX, Kap. 28 (Besondere Meßmethoden von G. Szivessy), Ziff. 7, 1928. Ist die Halbschattenanordnung *symmetrisch*, d. h. ändern sich die beiden Gesichtsfeldhälften beim Herausdrehen aus der Halbschattenstellung um entgegengesetzt gleiche Beträge, so wird $\overline{\frac{\partial J}{\partial v}} = -\overline{\frac{\partial J'}{\partial v}}$ und somit $h = \frac{\left|\overline{\frac{\partial J}{\partial v}}\right|}{\bar{J}}$.

zwei um π auseinanderliegende Azimute (16) denselben Wert annimmt, so genügt es, h für die Azimute v_1 und v_2 zu berechnen; wir sehen aber hier von der etwas umständlichen Durchrechnung ab und führen nur die aus ihrem Schlußergebnis zu entnehmenden Zusammenhänge an.

Danach wird h um so größer, die Halbschattenempfindlichkeit somit um so beträchtlicher, je kleiner $|\operatorname{tg} v_i|$ ist. *Von den beiden Halbschattenazimuten v_1 und v_2 besitzt daher das in § 8, b) mit v_k bezeichnete die größere Halbschattenempfindlichkeit; von den vier Halbschattenazimuten* (16) *kommen somit für die Messungen nur die beiden Azimute v_k und $v_k + \pi$ in Frage.*

Es fragt sich nun, wie Δ und $|\varepsilon|$ bei gegebenem ψ zu wählen sind, um die Halbschattenempfindlichkeit h möglichst groß zu machen. Zunächst folgt aus (27) für den in (26) auftretenden Faktor p, daß dieser um so größer wird, je näher Δ an der oberen Grenze des durch (20) vorgeschriebenen Intervalls liegt. Ist nun $v_k = v_k'$, so wird $|v_k|$ bei dem so gewählten Δ nach § 8, b) um so kleiner, und damit h um so größer, je kleiner $|\varepsilon|$ ist. Ist dagegen $v_k = v_k''$, so wird $|v_k|$ nach § 8, b) um so kleiner, und damit h um so größer, je näher $|\varepsilon|$ bei $\frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}}\right)$ liegt; hat man Δ in der angegebenen Weise gewählt und ist die Strahlung *schwach* elliptisch polarisiert, so wird demnach auch für $v_k = v_k''$ der günstigste Wert von $|\varepsilon|$ klein. Sowohl $|v_k|$ als auch $|\varepsilon|$ dürfen aber nicht extrem klein sein, weil sie sonst nicht mehr genau gemessen werden können; man muß daher bei der Durchführung des Meßverfahrens von den angegebenen günstigsten Werten Δ und $|\varepsilon|$ abweichen, d. h. *man darf $|\varepsilon|$ nicht zu klein und Δ nicht zu nahe bei π wählen.*

Bei gegebenem Δ kann man $|v_k|$ und damit auch die *Halbschattenempfindlichkeit durch Variieren von $|\varepsilon|$ ändern.* Ist $v_k = v_k'$, so nimmt $|v_k|$ mit abnehmendem $|\varepsilon|$ nach dem in § 8, b) Gesagten ab und damit h zu; ist $v_k = v_k''$, so ist der Sinn, in dem die Änderung von $|v_k|$ und die ihr entgegengesetzte Änderung von h erfolgt, bei derselben Änderung von $|\varepsilon|$ verschieden, je nachdem $\operatorname{tg} 2\psi - \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} \sin 2|\varepsilon|$ positiv bzw. negativ ist, und ergibt sich aus der in § 8, b) besprochenen Abhängigkeit der Größe $|v_k''|$ von $|\varepsilon|$.

Wegen $|v_k''| < |v_k'|$ ist die Halbschattenempfindlichkeit von v_k'' stets größer als die von v_k'; für die Durchführung der Messung ist es praktisch (vgl. § 13), den Unterschied dieser Halbschattenempfindlichkeiten möglichst

klein zu machen. Ist $|\varepsilon|$ so gewählt, daß $\sin 2|\varepsilon| < \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}}$ wird, so folgt aus (24), daß $|v_k'|$ und $|v_k''|$ nur wenig voneinander verschieden sind, falls $|\varepsilon|$ hinreichend klein ist, und dasselbe gilt dann auch für die zugehörigen Halbschattenempfindlichkeiten. Dieser Fall wird sich aber (bei gegebenem Δ) nur *bei nicht zu kleinem* ψ realisieren lassen, da sonst $|\varepsilon|$ so klein wird, daß seine für die Durchführung der Methode erforderliche Messung (vgl. § 11) nicht mit hinreichender Genauigkeit erfolgen kann. Ist ψ *sehr klein*, so wird daher $|\varepsilon|$ (bei gegebenem Δ) so zu wählen sein, daß $\sin 2|\varepsilon| \geqq \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}}$ wird; $|v_k'|$ und $|v_k''|$ sind dann nach (24) wegen der Kleinheit von ψ nur wenig verschieden und das gleiche gilt auch für ihre Halbschattenempfindlichkeiten. Je näher die Gleichheitsbedingung erfüllt ist, desto kleiner sind $|v_k'|$ und $|v_k''|$ und desto größer werden ihre Halbschattenempfindlichkeiten; im Grenzfall $\sin 2|\varepsilon| = \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}}$ wird nach (24) $|v_k'| = \arcsin \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}}$, $|v_k''| = 0$, und die Halbschattenempfindlichkeit für $|v_k''|$ ist dann die größte überhaupt mögliche.

§ 11. Bestimmung von $|\varepsilon|$. Die Messung von φ und ψ erfordert die Kenntnis des Winkels $|\varepsilon|$.

Aus (24) folgt

$$|\varepsilon| = \tfrac{1}{2}\,(|v_k'| \mp |v_k''|), \tag{28}$$

wobei bezüglich des Vorzeichens rechts das zu Gleichung (24) Bemerkte gilt.

Eine hiervon unabhängige Bestimmung von $|\varepsilon|$ läßt sich in folgender Weise durchführen. Wir denken uns das Halbschattenazimut v_k aufgesucht und in diesem *den Analysator festgehalten, aber die Halbschattenplatte für sich allein in ihrer Ebene gedreht*; bei einer vollen Umdrehung erhält man dann, einschließlich des Ausgangsazimuts ε, im ganzen *acht Halbschattenazimute*[1]). Vier derselben ergeben sich aus (10) zu

$$\varepsilon, \quad \frac{\pi}{2} - (2v_k + \varepsilon), \quad \varepsilon + \pi, \quad \frac{3\pi}{2} - (2v_k + \varepsilon); \tag{29}$$

vier weitere sind die Wurzeln der Gleichung (8), nämlich

$$0, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \pi, \quad \frac{3\pi}{2}. \tag{30}$$

[1]) Über die Halbschattenempfindlichkeit dieser Halbschattenazimute vgl. § 16 (Schluß).

Bezeichnen wir nun dasjenige der Azimute (30), welches dem Ausgangsazimut ε am nächsten liegt, mit ε', so ergibt sich aus (29) und (30) mit Rücksicht auf (22)

$$|\varepsilon| = |\varepsilon - \varepsilon'|; \tag{31}$$

in analoger Weise erhält man $|\varepsilon|$ natürlich auch aus den Azimuten $\varepsilon + \pi$ und $\varepsilon' + \pi$.

§ 12. Berechnung von φ aus den Beobachtungselementen. Bei der Bestimmung des Azimuts φ der Schwingungsellipse geht man von dem Halbschattenazimut v_k aus; in diesem hat ε einen der vier Werte (23). Wir denken uns nun bei festgehaltenem Analysator die Halbschattenplatte in positivem Sinne um den Winkel $\frac{\pi}{2} - 2|\varepsilon|$ bzw. $\frac{\pi}{2} + 2|\varepsilon|$ gedreht, je nachdem $\varepsilon = +|\varepsilon|$ oder $= \frac{\pi}{2} + |\varepsilon|$ bzw. $\varepsilon = -|\varepsilon|$ oder $= \frac{\pi}{2} - |\varepsilon|$ ist; hierbei ist $|\varepsilon|$ gemäß (31) bestimmt zu denken. Durch eine solche Drehung wird ε in $\frac{\pi}{2} - \varepsilon$ oder $\frac{3\pi}{2} - \varepsilon$ übergeführt und somit das Vorzeichen von $\cos 2\varepsilon$ umgekehrt, während das Vorzeichen von $\sin 2\varepsilon$ ungeändert bleibt; dreht man jetzt Halbschattenplatte und Analysator wieder gemeinsam, so ergeben sich bei einer vollen Umdrehung zwei zur Messung geeignete Halbschattenazimute $\bar{v}_k$ und $\bar{v}_k + \pi$, wobei $\bar{v}_k$ durch (21) gegeben ist. Wir bezeichnen mit α_k bzw. $\bar{\alpha}_k$ das Azimut, welches die Schwingungsrichtung A des Analysators in der zum Halbschattenazimut v_k bzw. $\bar{v}_k$ gehörenden Stellung gegen die feste Richtung s (vgl. Fig. 1) bildet, und haben dann nach (4)

$$\alpha_k = v_k + \alpha_0, \quad \bar{\alpha}_k = \bar{v}_k + \alpha_0;$$

hieraus folgt mit Rücksicht auf (21)

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_k + \bar{\alpha}_k}{2}. \tag{32}$$

Für das gesuchte *Azimut der Schwingungsellipse* erhält man somit aus (3) und (32)

$$\varphi = \frac{\alpha_k + \bar{\alpha}_k}{2} - \frac{\pi}{2}; \tag{33}$$

φ läßt sich somit mittels (33) berechnen, wenn die Azimute α_k und $\bar{\alpha}_k$ gemessen wurden.

§ 13. Berechnung von ψ aus den Beobachtungselementen. Aus (10) folgt bei Berücksichtigung der für ψ und Δ gemäß (19) und (20) vorgeschriebenen Grenzen

$$\operatorname{tg} 2\psi = |\sin 2(v + \varepsilon)| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2};$$

da nach § 10 bei der Messung nur die Halbschattenazimute v_k und $v_k + \pi$ benutzt werden, so kann man statt der letzten Gleichung auch

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = |\sin 2\,(v_k + \varepsilon)|\,\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}$$

schreiben. Hieraus folgt mit Berücksichtigung von (22) und (24)

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = \sin 2\,(|v_k'| - |\varepsilon|)\,\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} = \sin 2\,(|\varepsilon| \pm |v_k''|)\,\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}, \qquad (34\,a)$$

wobei das obere bzw. das untere Vorzeichen zu nehmen ist, je nachdem v_k' und v_k'' gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen haben. Setzen wir für $|\varepsilon|$ den durch (28) gegebenen Wert ein, so folgt aus (34a)

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = \sin\,(|v_k'| \pm |v_k''|)\,\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}; \qquad (34\,b)$$

auch hier gilt rechts das obere bzw. das untere Vorzeichen, je nachdem v_k' und v_k'' gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Der Elliptizitätswinkel ψ läßt sich somit mittels (34b) *berechnen, wenn die Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte bekannt ist und die Halbschattenazimute $|v_k'|$ und $|v_k''|$ gemessen wurden.* Sind aber die Halbschattenempfindlichkeiten von v_k' und v_k'' merklich verschieden, so benutzt man besser die zweite der Gleichungen (34a), da v_k'' in jedem Falle die größere Halbschattenempfindlichkeit besitzt (vgl. § 10); hierbei ist dann $|\varepsilon|$ gemäß (31) bestimmt zu denken.

c) Fester Analysator und drehbare Halbschattenplatte.

§ 14. Die Halbschattenazimute. Ist der Analysator fest und nur die Halbschattenplatte drehbar, so ist in (5) und (6) v konstant und nur ε veränderlich; die Anordnung ist dann die in § 11 für die Messung der Halbschattenazimute (29) und (30) angegebene. Eine analoge Anordnung wurde von uns früher zur Messung des Elliptizitätswinkels im Sichtbaren benutzt[1]); während aber damals stets $v = 0$ war, müssen wir jetzt aus noch zu besprechenden meßtechnischen Gründen (vgl. § 26) v von Null verschieden wählen.

Wir nehmen für ψ und Δ wieder die durch (19) und (20) vorgeschriebenen Grenzen an und führen das durch (11) bestimmte Azimut w der Halbschattenplatte ein; es ergibt sich dann, daß man bei einer vollen Umdrehung der Halbschattenplatte *acht Halbschattenazimute* erhält.

---

[1]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **11**, 949, 1931; ZS. f. Krist. **81**, 169, 1932; ZS. f. Instrkde. **52**, 337, 1932.

Ein erstes System von vier Halbschattenazimuten folgt aus (12) zu

$$w_{(1)} = v, \quad w_{(2)} = \frac{\pi}{2} + v, \quad w_{(3)} = \pi + v, \quad w_{(4)} = \frac{3\pi}{2} + v. \tag{35}$$

Ein zweites System von vier Halbschattenazimuten ist durch die Wurzeln der Gleichung (13) gegeben; wir bezeichnen sie mit

$$w_1 = w', \quad w_2 = \frac{\pi}{2} - w', \quad w_3 = \pi + w', \quad w_4 = \frac{3\pi}{2} - w', \tag{36}$$

wobei wir unter w' die dem absoluten Betrage nach kleinste dieser Wurzeln verstehen. Diese Halbschattenazimute sind nur dann reell, wenn die Bedingung (14) erfüllt ist, und das ist bei den von uns für Δ vorgeschriebenen Grenzen (20) immer der Fall.

Für den Halbschattenwinkel w', welcher in die zur Berechnung von ψ dienende Gleichung (13) eingeht, folgt aus (36)

$$2w' = \frac{\pi}{2} - (w_2 - w_1) = (w_3 - w_2) - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - (w_4 - w_3) = (w_1 - w_4) + \frac{3\pi}{2}; \tag{37}$$

bei einer vollen Umdrehung der Halbschattenplatte wird w' somit viermal bestimmt, jedoch sind wegen der Identität

$$\left[\frac{\pi}{2} - (w_2 - w_1)\right] - \left[(w_3 - w_2) - \frac{\pi}{2}\right] + \left[\frac{\pi}{2} - (w_4 - w_3)\right] - \left[(w_1 - w_4) + \frac{3\pi}{2}\right] = 0 \tag{38}$$

nur drei der vier Werte (37) unabhängig voneinander.

Die *Abhängigkeit der Intensitäten J und J' von w* ist (für den speziellen Fall $v = 0$) von uns an anderer Stelle eingehend besprochen worden, so daß wir hierauf verweisen können[1]).

§ 15. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute. Bei den *Halbschattenazimuten* (35) *liegen die Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des Analysators*; für diese Azimute gilt nach (35) bei jedem beliebigen v

$$w_{(2)} - w_{(1)} = w_{(3)} - w_{(2)} = w_{(4)} - w_{(3)} = w_{(1)} - w_{(4)} = \frac{\pi}{2}. \tag{39}$$

Die *Halbschattenazimute* (36) *liegen symmetrisch zu den Ellipsendurchmessern D_1 und D_2, welche die Winkel zwischen den Achsen der Schwingungsellipse halbieren*; sie sind, wie aus (13) folgt, *unabhängig von v*, behalten also bei beliebiger Stellung des Analysators ihre Lage bei und genügen den Gleichungen

$$w_3 - w_1 = w_4 - w_2 = \pi. \tag{40}$$

[1]) Vgl. § 4 der ersten Abhandlung der letzten Fußnote.

Aus (35) und (36) ergibt sich weiter

$$2v = (w_{(1)} + w_{(2)}) - (w_1 + w_2) = (w_{(2)} + w_{(3)}) - (w_2 + w_3)$$
$$= (w_{(3)} + w_{(4)}) - (w_3 + w_4) = (w_{(4)} + w_{(1)}) - (w_4 + w_1); \quad (41)$$

diese Beziehungen dienen zur *Bestimmung von* v, doch sind wegen der Identität

$$[(w_{(1)} + w_{(2)}) - (w_1 + w_2)] - [(w_{(2)} + w_{(3)}) - (w_2 + w_3)]$$
$$+ [(w_{(3)} + w_{(4)}) - (w_3 + w_4)] - [(w_{(4)} + w_{(1)}) - (w_4 + w_1)] = 0 \quad (42)$$

nur drei der vier durch (41) bestimmten Werte v unabhängig voneinander.

In *welchen* der durch die Ellipsenachsen begrenzten Quadranten die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung ξ der Halbschattenplatte bei den Halbschattenazimuten (36) liegt, hängt vom Umlaufsinn der Schwingungsellipse ab. Nehmen wir an, daß D_1 das Azimut $-\frac{\pi}{4}$ und D_2 das Azimut $+\frac{\pi}{4}$ gegen die große Ellipsenachse besitzt, so folgt aus (13) durch eine einfache Betrachtung[1]), daß ξ *bei den Halbschattenazimuten* (36) *in demselben Quadranten liegt wie* D_1 *bzw.* D_2, *je nachdem die auffallende Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist*; dieses Verhalten gibt eine Möglichkeit, den Umlaufsinn der Schwingungsellipse festzustellen.

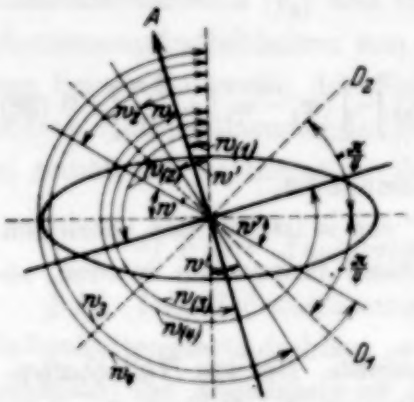


Fig. 5. Gegenseitige Lagen der Halbschattenazimute.

Die gegenseitigen Lagen der Halbschattenazimute sind für den Fall einer linkselliptisch polarisierten Strahlung in Fig. 5 dargestellt, in welcher die stark ausgezogenen Linien die Lagen von ξ bei den Halbschattenazimuten (35), die schwach ausgezogenen die Lagen bei den Halbschattenazimuten (36) darstellen, A die Schwingungsrichtung des Analysators bedeutet und die übrigen Buchstaben denselben Sinn haben wie bisher; der durch (37) definierte Winkel w' tritt viermal auf.

§ 16. Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen. Die Behandlung der Frage, wie die Größen Δ und v bei gegebenem ψ gewählt werden müssen, um die *Empfindlichkeit der Halbschattenstellungen* möglichst groß zu machen, ergibt sich aus dem in § 10 Gesagten.

---

[1]) Vgl. die Literaturangaben der vorletzten Fußnote.

Der (25) entsprechende Ausdruck für die Halbschattenempfindlichkeit nimmt hier, da nach (6) $\frac{\partial J'}{\partial w} = 0$ ist, die Form an

$$h = \frac{\left|\frac{\partial \bar{J}}{\partial w}\right|}{2\bar{J}},$$

wobei wieder $\bar{J}$ die durch (7) gegebene Intensität der beiden Gesichtsfeldhälften in der Halbschattenstellung und $\frac{\partial \bar{J}}{\partial w}$ den aus (5) zu errechnenden Wert von $\frac{\partial J}{\partial w}$ für das betreffende Halbschattenazimut bedeutet.

Für die *Halbschattenazimute* (35) folgt in dieser Weise

$$h = \frac{\sin\frac{\Delta}{2}\left|(1-\operatorname{tg}^2\psi)\sin 2v\sin\frac{\Delta}{2} \pm 2\operatorname{tg}\psi\cos\frac{\Delta}{2}\right|}{\sin^2 v + \operatorname{tg}^2\psi\cos^2 v}, \tag{43}$$

wobei bei einer linkselliptisch polarisierten Strahlung das obere Vorzeichen für die Azimute $w_{(1)}$ und $w_{(3)}$, das untere Vorzeichen für die Azimute $w_{(2)}$ und $w_{(4)}$ zu nehmen ist und bei einer rechtselliptisch polarisierten Strahlung das Umgekehrte gilt.

Für die *Halbschattenazimute* (36) ergibt sich

$$h = \frac{\sin^2\frac{\Delta}{2}(1-\operatorname{tg}^2\psi)\left|\sin 2(v-\eta)\right|}{\sin^2 v + \operatorname{tg}^2\psi\cos^2 v}, \tag{44}$$

wobei η durch $\operatorname{tg}\eta = \mp\frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\psi}}$ gegeben ist; hierbei gilt bei einer linkselliptisch polarisierten Strahlung das obere Vorzeichen für w_1 und w_3, das untere Vorzeichen für w_2 und w_4 und bei einer rechtselliptisch polarisierten Strahlung das Umgekehrte.

Aus (43) und (44) schließt man bei schwach elliptisch polarisierter Strahlung, daß *die Halbschattenempfindlichkeit für beide Systeme von Halbschattenazimuten bei gegebenem Δ um so größer wird, je näher v bei Null liegt.* Der Fall $v = 0$ ist, wie schon bemerkt wurde, von uns früher bei den Messungen im Sichtbaren allein benutzt worden. Nun wird aber $\bar{J}$, wie aus (6) und (7) folgt, bei sehr schwach elliptisch polarisierter Strahlung für $v = 0$ sehr klein; die photographische Bestimmung der Halbschattenazimute, wie sie im Ultravioletten erforderlich ist, macht dann unter Umständen

eine sehr große Expositionsdauer nötig. Es empfiehlt sich daher, *v zwar klein, aber von Null verschieden zu wählen*; der hierdurch erzielte Vorteil der abgekürzten Expositionsdauer überwiegt dann den Nachteil der etwas herabgesetzten Halbschattenempfindlichkeit. *Durch Änderung von v läßt sich die Halbschattenempfindlichkeit variieren.*

Ist v gegeben und von Null nur sehr wenig verschieden, so folgt weiter aus (43) und (44), daß *der Wert von Δ, für den die Halbschattenempfindlichkeit für beide Systeme von Halbschattenazimuten ein Maximum wird, nahe bei $\pi/2$ liegt*[1]); jedoch darf Δ aus meßtechnischen Gründen nicht allzu nahe bei dieser Grenze gewählt werden, weil bei sehr schwach elliptisch polarisierter Strahlung sonst der durch (37) bestimmte Halbschattenwinkel w' zu klein wird, um genau gemessen werden zu können.

Wir bemerken noch, daß die Halbschattenempfindlichkeit der Azimute (29) bzw. (30) durch (44) bzw. (43) dargestellt wird, falls in diesen Ausdrücken v_k an Stelle von v geschrieben wird.

§ 17. Berechnung von φ aus den Beobachtungselementen. Ist α_v das zu dem speziellen Wert v gehörende Azimut der Schwingungsrichtung des Analysators, so ist nach (4)

$$\alpha_0 = \alpha_v - v. \tag{45}$$

v ist aber durch die Halbschattenazimute (35) und (36) gemäß (41) bestimmt; bei bekanntem α_v kann somit α_0 aus (45) berechnet werden. Aus (3) und (45) ergibt sich dann das *Azimut φ der Schwingungsellipse* zu

$$\varphi = \alpha_v - v - \frac{\pi}{2}. \tag{46}$$

φ läßt sich somit mittels (46) berechnen, wenn die Azimute α_v und v gemessen wurden.

§ 18. Berechnung von ψ aus den Beobachtungselementen. Aus (13) folgt, da ψ und Δ nach unserer Annahme die durch (19) und (20) vorgeschriebenen Grenzen besitzen,

$$\operatorname{tg} 2\psi = |\sin 2w| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2};$$

führen wir den durch (36) bzw. (37) bestimmten Halbschattenwinkel w' ein, so läßt sich diese Gleichung auch in der Form schreiben

$$\operatorname{tg} 2\psi = \sin 2|w'| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}. \tag{47}$$

[1]) Vgl. § 7 der ersten Abhandlung der drittletzten Fußnote.

Der Elliptizitätswinkel ψ läßt sich somit mittels (47) *berechnen, wenn die Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte bekannt ist und der Halbschattenwinkel $|w'|$ gemäß* (37) *mit Hilfe der Halbschattenazimute* (36) *ermittelt wurde.*

III. Durchführung der Meßverfahren.

a) Allgemeines.

§ 19. Meßanordnung. Die *Anordnung bei der Durchführung der Meßverfahren* ist folgende[1]):

Man läßt die zu messende, schwach elliptisch polarisierte ultraviolette Parallelstrahlung durch einen an einem Teilkreis T_a (Fig. 6) drehbar angeordneten, *ultraviolett-durchlässigen Analysator A* hindurch gehen; als solcher dient entweder ein Glan-Foucaultsches Polarisationsprisma mit Luftschicht zwischen den Prismenhälften oder ein Rochonprisma aus Quarz, dessen parallel zur optischen Achse geschnittene Stirnfläche der auffallenden Strahlung zugewandt liegt. (In Fig. 6 ist die auffallende Strahlung durch einen Pfeil angegeben.) Unmittelbar vor dem Analysator befindet sich an einem zweiten Teilkreis T_h die *Halbschattenplatte H*; sie besteht aus einer dünnen, schwach doppelbrechenden Quarzplatte, die nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt, und saß bei unserer Anordnung an einem mit einer kreisförmigen Durchbohrung versehenen Schlitten, der sich mittels Schwalbenschwanzführung nach Bedarf in den Strahlengang bringen oder aus ihm entfernen ließ.

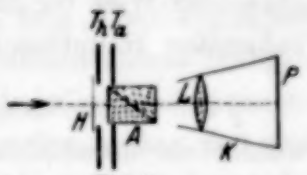


Fig. 6.
Prinzip der Meßanordnung.

Die beiden Teilkreise T_a und T_h lassen sich sowohl *einzeln* als auch (nach Anziehen einer Koppelungsklemme) *gemeinsam* drehen.

§ 20. Phasendifferenz der Halbschattenplatte. Die *Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte* muß die durch (20) vorgeschriebenen Grenzen besitzen. Als Halbschattenplatte mit *größerem Δ* dient am besten eine parallel zur optischen Achse geschnittene dünne Quarzkristallplatte, die frei (ohne Deckgläschen) auf einer kreisrunden Blende aufgekittet wird; solche Platten (von etwa 12 mm Durchmesser) können von der Firma Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg bezogen werden. Als Halbschattenplatte mit *kleinem Δ* (unter rund $0{,}1 \cdot 2\pi$) benutzten wir eine schwach gepreßte, ursprünglich ganz spannungsfreie Quarzglasplatte von etwa 0,2 mm Dicke,

[1]) Die Beschreibung des zugehörigen *Instrumentes*, das von der Firma Fr. Schmidt & Haensch in Berlin hergestellt wird, erfolgt demnächst an anderer Stelle.

die uns die Firma B. Halle in Berlin-Steglitz geliefert hatte; zum Pressen bedienten wir uns der Vorrichtung, die der eine von uns früher beim Braceschen Kompensator benutzt hat[1]).

Δ muß für die Wellenlänge λ der zu messenden Strahlung bekannt sein. Man mißt *Δ im Ultravioletten* photographisch entweder mit Hilfe eines Soleilschen *Halbschattenkompensators*[2]) oder mittels eines Sénarmontschen *Halbschattenkompensators*[3]), dessen Kompensatorplatte aus einem auf $\lambda/4$ eingestellten Soleilschen Kompensator besteht. Ist die Halbschattenplatte eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzkristallplatte, so genügt es, Δ für *irgend*eine Wellenlänge des *sichtbaren* Spektralgebietes mit Hilfe einer der eben genannten Methoden okular zu bestimmen und dann den gesuchten Wert für die betreffende Wellenlänge im *Ultravioletten* aus den bekannten Hauptbrechungsindizes des Quarzes zu *berechnen*.

§ 21. Bestimmung der Halbschattenazimute. Die Halbschattenazimute werden *im ultravioletten Spektralgebiet photographisch* ermittelt. Hierbei wird die die Halbschattenplatte tragende Blende mittels des Quarzflußspatachromaten L auf die in der Kassette K befindliche Platte P abgebildet. Befindet sich das Halbschattensystem A, H *nicht* in einer Halbschattenstellung, so erscheinen die beiden durch die Begrenzungslinie der Halbschattenplatte geschiedenen Hälften des Photogramms verschieden stark geschwärzt; die *Halbschattenstellung* ergibt sich nach geeigneter Drehung des Halbschattensystems dadurch zu erkennen, daß jene beiden Hälften *gleiche Schwärzung* zeigen. Diese Art der Halbschattenbestimmung im Ultravioletten hat vor allen anderen den Vorzug, daß die *Richtigkeit* der ermittelten Halbschattenstellung unabhängig von den selektiven Eigenschaften der Platte, der Expositionsdauer und der Art der Entwicklung ist. Die Technik ihrer Durchführung ist von uns an anderer Stelle eingehend dargestellt worden[4]), so daß wir hierauf verweisen können; wir bemerken hier nur, daß die *Genauigkeit* des Resultats sich durch richtige Wahl von Belichtungsdauer und Entwickler steigern läßt, die der jeweils benutzten Plattensorte angepaßt sein müssen.

§ 22. Anwendungsbereich der beiden Meßmethoden. Die beiden Methoden zur Bestimmung von Azimut, Elliptizitätswinkel und Umlaufsinn der

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 317, 1921.
[2]) G. Szivessy u. Cl. Münster, ebenda **53**, 32, 1929.
[3]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **3**, 515, 1929.
[4]) G. Szivessy u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **53**, 36, 1929; G. Szivessy u. A. Dierkesmann, ZS. f. Krist. (A) **82**, 262, 1933.

Schwingungsellipse, die in § 6 unter α) und β) angeführt sind und deren Theorie in Abschnitt II dargelegt wurde, besitzen gegenüber unserer früheren, in § 2 erwähnten photographischen Methode den Vorzug, daß ihre *Empfindlichkeit variierbar* ist (vgl. § 10 und 16) und daß sie nur *eine* in den Gang der zu messenden Strahlung gebrachte Hilfsplatte erfordern; sie entsprechen also den in § 2 gestellten Anforderungen. Bezüglich ihres *Anwendungsbereiches* verhalten sie sich verschieden, wie sich aus den folgenden Bemerkungen ergibt.

α) Die Methode, bei der *Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam gedreht* werden, hat den Vorteil, daß bei ihr, wie aus (5), (6) und (7) folgt, die bei einem Herausdrehen aus einer Halbschattenstellung eintretenden Intensitätsänderungen $|J-\bar{J}|$ und $|J'-\bar{J}|$ groß werden, falls Δ und ε geeignet gewählt sind; hierdurch wird eine beträchtliche Kontrastschärfe bedingt. Zur Messung großer Elliptizitätswinkel ist die Methode jedoch nicht brauchbar, da man dann Δ groß und $|\varepsilon|$ so extrem klein machen müßte, daß eine genaue Bestimmung der letzteren Größe (vgl. § 11) unmöglich würde. Dagegen eignet sie sich *zur Messung kleiner Elliptizitätswinkel bis zur unteren Grenze von etwa* $5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$; diese liegt also etwas tiefer als bei unserer früheren photographischen Methode (vgl. § 2). Noch kleinere Elliptizitätswinkel können bei den üblichen Teilkreisen allerdings kaum erfaßt werden, da man dann, um Halbschattenazimute von hinreichender Größe zu erhalten, Δ ziemlich klein machen müßte; hierdurch würde aber die durch (26) gegebene Halbschattenempfindlichkeit zu sehr herabgedrückt.

β) Die Methode, bei *der der Analysator festgehalten bleibt und die Halbschattenplatte allein gedreht wird*, kann bei geeigneten Werten Δ und v zur Messung von Elliptizitätswinkeln *beliebiger Größenordnung* (bis zur unteren Grenze von etwa $2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$) benutzt werden. Aus (5), (6) und (7) folgt für diese Methode gegenüber der vorigen, daß (bei gleichem $\bar{J}$) ein gleich großes Herausdrehen aus einer Halbschattenstellung geringere Intensitätsänderungen $|J-\bar{J}|$ und $|J'-\bar{J}|$ hervorruft[1]); hierdurch wird eine Herabsetzung der Kontrastschärfe bedingt. Wir benutzen daher diese Methode dort, wo die Methode α) versagt, also *für Elliptizitätswinkel, die kleiner sind als* $5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$.

Wir besprechen jetzt die *Durchführung der beiden Methoden* α) und β) einzeln.

---

[1]) $|J'-\bar{J}|$ ist bei der Methode β) stets gleich Null, bei der Methode α) dagegen stets von Null verschieden.

b) Analysator und Halbschattenplatte gemeinsam drehbar.

§ 23. Bestimmung von φ und ψ. Bei festgehaltenem Analysatorteilkreis T_a bringt man den die Halbschattenplatte H tragenden Teilkreis T_h in bekannter Weise durch Drehen in eine solche Stellung, daß eine der beiden Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte ungefähr parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators A liegt; diese gegenseitige Lage von A und H nennen wir *Nullstellung*. Von dieser ausgehend, erteilt man T_h bei festgehaltenem T_a eine Drehung um den Winkel $|\varepsilon|$ in positivem oder negativem Sinne; nach (23) ist dann im ersteren Falle $\varepsilon = +|\varepsilon|$ oder $= \frac{\pi}{2} + |\varepsilon|$, im letzteren Falle $\varepsilon = -|\varepsilon|$ oder $= \frac{\pi}{2} - |\varepsilon|$. $|\varepsilon|$ wird so klein gewählt, daß die Halbschattenempfindlichkeit möglichst groß wird (vgl. § 10); andererseits muß $|\varepsilon|$ doch so groß sein, daß seine gleich zu besprechende Messung mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden kann. Die Wahl des günstigsten Wertes von $|\varepsilon|$, die nach dem in § 10 Gesagten den vorgegebenen Werten von Δ und ψ angepaßt werden muß, ist für die Durchführung des ganzen Meßverfahrens von größter Bedeutung.

Die beiden Teilkreise werden jetzt gekoppelt, weiterhin also *gemeinsam* gedreht; die Ablesungen mögen am Teilkreis T_a erfolgen. Wir denken uns die gekoppelten Teilkreise zunächst in eine solche Stellung gebracht, daß die Schwingungsrichtung des Analysators parallel zur gegebenen festen Richtung s liegt; führt man dann eine volle Umdrehung in positivem Sinne aus, so erhält man nach § 7 *vier Halbschattenstellungen*, von denen nach § 10 z w e i nicht aufeinanderfolgende so geringe Halbschattenempfindlichkeit besitzen, daß sie nicht gut wahrgenommen werden können. Die beiden anderen, brauchbaren, gehören zu den Halbschattenazimuten v_k und $v_k + \pi$; t_1' und t_3' seien die zugehörigen Teilkreisablesungen in der erhaltenen Reihenfolge, dann muß für diese die Beziehung $|t_3' - t_1'| = 180^0$ erfüllt sein.

Die Koppelung der Teilkreise wird nun zunächst aufgehoben und T_h (bei festgehaltenem T_a) um 90^0 gedreht; in *welchem* Sinne diese Drehung erfolgt, ist gleichgültig. Nach erneuter Koppelung der beiden Teilkreise werden wieder die zu den (jetzt geänderten) Halbschattenazimuten v_k und $v_k + \pi$ gehörenden Einstellungen in der vorhin angegebenen Weise aufgesucht; sind t_1'' und t_3'' die entsprechenden Ablesungen an T_a, so muß wie vorhin die Beziehung $|t_3'' - t_1''| = 180^0$ erfüllt sein.

Die beiden Wertepaare t_1', t_3' und t_1'', t_3'' liefern, wie wir gleich sehen werden, die Halbschattenazimute v_k' und v_k''; vorher muß jedoch die *Messung*

von $|\varepsilon|$ erfolgen, die in folgender Weise durchgeführt wird. Bei der Halbschattenstellung, welche der am Teilkreis T_a abgelesenen Einstellung t_1'' entspricht[1]), möge τ_1 die entsprechende Ablesung am Teilkreis T_h sein. Man löst nun die Koppelung der Teilkreise, hält T_a fest und dreht T_h in positivem Sinne; bei einer vollen Umdrehung erhält man dann nach § 11 acht Halbschattenstellungen. Vier derselben gehören zu den Azimuten (29), die vier anderen zu den Azimuten (30). Wir bezeichnen die an T_h erhaltenen, zu den Azimuten (29) gehörenden Teilkreisablesungen in der gewonnenen Reihenfolge mit $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$, die zu den Azimuten (30) gehörenden Teilkreisablesungen mit $\tau_1', \tau_2', \tau_3', \tau_4'$ und nehmen an, daß τ_1' näher an τ_1 liegt als an τ_2, τ_3 oder τ_4; von den Ablesungen $\tau_1', \tau_2', \tau_3', \tau_4'$ müssen nach (30) je zwei aufeinanderfolgende um 90^0 auseinander liegen, sie lassen sich deshalb leicht aus der Gesamtheit der erhaltenen acht Ablesungen aussondern. Für den gesuchten Winkel $|\varepsilon|$ ergibt sich dann nach (31)

$$|\varepsilon| = |\tau_1 - \tau_1'| = |\tau_3 - \tau_3'|. \tag{48}$$

Nachdem $|\varepsilon|$ gemäß (48) bestimmt ist, bringt man T_h bei unverändert festgehaltenem T_a in die Stellung τ_1 und dreht dann T_h in positivem Sinne um $90^0 - 2|\varepsilon|$ bzw. $90^0 + 2|\varepsilon|$, je nachdem bei der Ausgangsorientierung die Drehung von T_h aus der Nullstellung heraus um den Winkel $|\varepsilon|$ in positivem bzw. negativem Sinne erfolgt war. Koppelt man jetzt wieder beide Teilkreise, so erhält man bei einer vollen Umdrehung nach § 12 die zu den Halbschattenazimuten $\bar{v}_k$ und $\bar{v}_k + \pi$ gehörenden Einstellungen; die zugehörigen Ablesungen an T_a seien $\bar{t}_1$ und $\bar{t}_3$ ($|\bar{t}_3 - \bar{t}_1| = 180^0$), und zwar möge $\bar{t}_1$ näher an t_1' liegen als an t_3'. *Die Stellungen* t_0 *und* $t_{(0)}$ *von* T_a, *bei welchen die Schwingungsrichtung des Analysators senkrecht zur großen Ellipsenachse liegt*, folgen nun bei Berücksichtigung von (32) zu

$$t_0 = \frac{t_1'' + \bar{t}_1}{2}, \quad t_{(0)} = \frac{t_3'' + \bar{t}_3}{2} \qquad (|t_{(0)} - t_0| = 180^0);$$

bedeutet t_s diejenige Ablesung an T_a, bei der die Schwingungsrichtung des Analysators parallel zur gegebenen festen Richtung s liegt, so wird

$$\alpha = \pm\left(\frac{t_1'' + \bar{t}_1}{2} - t_s\right) = \pm\left(\frac{t_3'' + \bar{t}_3}{2} - t_s\right) - 180^0, \tag{49}$$

wobei rechts das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, je nachdem die Bezifferung von T_a so durchgeführt ist, daß eine Drehung von T_a in positivem Sinne zu wachsenden bzw. abnehmenden Teilkreiszahlen führt. Aus (49)

[1]) Eine analoge Bestimmung von $|\varepsilon|$ läßt sich ausführen, indem man von der Einstellung t_1' ausgeht.

und (3) erhält man für die Berechnung des *Azimuts φ der Schwingungsellipse* in Winkelmaß die (33) entsprechende Formel

$$\varphi = \pm\left(\frac{t_1'' + \bar{t}_1}{2} - t_s\right) - 90^0 = \pm\left(\frac{t_3'' + \bar{t}_3}{2} - t_s\right) - 270^0.$$

Um den *Elliptizitätswinkel* ψ zu berechnen, bilden wir aus t_0, $t_{(0)}$ und den beiden Wertepaaren t_1', t_3' und t_1'', t_3'' die Größen

$$\omega' = |t_1' - t_0| = |t_3' - t_{(0)}|, \quad \omega'' = |t_1'' - t_0| = |t_3'' - t_{(0)}|; \tag{50}$$

es ist dann offenbar $\omega' = |v_k'|$, $\omega'' = |v_k''|$, falls $\omega' > \omega''$ und $\omega' = |v_k''|$, $\omega'' = |v_k'|$ falls $\omega' < \omega''$. In jedem Falle ist

$$\omega' + \omega'' = |v_k'| + |v_k''|, \quad |\omega' - \omega''| = ||v_k'| - |v_k''||.$$

Bezeichnen wir mit ω_k den kleineren der beiden Werte ω' und ω'', so folgt aus (34b) und der zweiten Gleichung (34a)

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = \sin\left(|\omega' \pm \omega''|\right) \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} = \sin 2\left(|\varepsilon| \pm \omega_k\right) \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}, \tag{51}$$

wobei Δ durch Messung bekannt (vgl. § 20) und für $|\varepsilon|$ der durch (48) gegebene Wert zu nehmen ist; in beiden Ausdrücken gilt das obere bzw. das untere Vorzeichen, je nachdem die Teilkreisdifferenzen $t_1' - t_0$ und $t_1'' - t_0$ gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Ist $|\varepsilon|$ so gewählt worden, daß die zu ω' und ω'' gehörenden Halbschattenstellungen t_1', t_3' und t_1'', t_3'' annähernd dieselbe Halbschattenempfindlichkeit besitzen, so benutzt man (vgl. § 13) zur Berechnung von ψ die erste Gleichung (51); sind aber diese Halbschattenempfindlichkeiten merklich verschieden, so kommt die zweite Gleichung (51) zur Verwendung.

§ 24. Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse. Um entscheiden zu können, *ob die zu messende Strahlung links- oder rechtselliptisch polarisiert ist*, muß bekannt sein, welche der beiden Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte die beschleunigende ξ ist[1]). Die im vorigen Paragraphen angegebene Ausgangsorientierung der Halbschattenplatte wird dann in der Weise ausgeführt, daß man bei der Nullstellung ξ parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators bringt und hierauf die Drehung von T_λ um den Winkel $|\varepsilon|$ in *positivem* Sinne ausführt; nach (23) ist dann $\varepsilon = +|\varepsilon|$. Der bei dieser Orientierung gemäß (50) gemessene Winkel ω' möge mit ω_1' bezeichnet werden. Man führt nun eine analoge

[1]) ξ liegt bei einer parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzkristallplatte senkrecht zur optischen Achse, bei einer durch Druck doppelbrechend gemachten Quarzglasplatte senkrecht zur Druckrichtung.

zweite Messung von ω' durch, nachdem vorher ε (durch Drehen des Teilkreises T_Δ um $2|\varepsilon|$ in *negativem* Sinne bei festgehaltenem Teilkreis T_a) in $-\varepsilon$ übergeführt wurde; der so erhaltene Wert von ω' sei ω_2'. Nach dem in § 8, a) Gesagten ist dann *die zu messende Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert, je nachdem* $\omega_1' > \omega_2'$ *bzw.* $\omega_1' < \omega_2'$ *ist.*

Ein anderer Weg zur Ermittlung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse ergibt sich, wenn man $|\varepsilon|$ so klein wählt, daß $\operatorname{tg} 2\psi > \operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\sin 2|\varepsilon|$ wird, was sich nach § 8, b) dadurch zu erkennen gibt, daß die Teilkreisdifferenzen $t_1' - t_0$ und $t_1'' - t_0$ gleiches Vorzeichen besitzen; macht man, wie vorhin angegeben, $\varepsilon = +|\varepsilon|$, so ist nach § 9, a) *die zu messende Strahlung links- bzw. rechtselliptisch polarisiert, je nachdem der kürzeste Übergang von* t_0 *in* t_1' *oder* t_1'' *durch eine Drehung des Teilkreises* T_a *in negativem bzw. positivem Sinne erzielt wird.*

§ 25. Meßgrenzen und Meßgenauigkeit. Die *Meßgrenzen* sind schon in § 22, α) angegeben worden. Bei der Messung kleiner Elliptizitätswinkel, die oberhalb $5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$ lagen, benutzten wir als Halbschattenplatte eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzkristallplatte, welche für die zu messende Strahlung eine Phasendifferenz von rund $0{,}2 \cdot 2\pi$ besaß.

Die *Meßgenauigkeit* beträgt unter günstigen Bedingungen für den *Elliptizitätswinkel* ψ (bei nicht zu kleinen Werten ψ) 0,2%; das *Azimut* φ läßt sich bei hinreichend kleinem ψ auf Bruchteile einer Winkelminute bestimmen.

c) Fester Analysator und drehbare Halbschattenplatte.

§ 26. Bestimmung von φ *und* ψ. Bevor die Halbschattenplatte in den Gang der zu messenden Strahlung gebracht wird, dreht man den Analysator mit dem Teilkreis T_a, ausgehend von der (vgl. § 23) mit t_s bezeichneten Einstellung, in positivem Sinne und erhält dann bei einer vollen Umdrehung die beiden Stellungen, die den Azimuten (49) entsprechen. Bei diesen Stellungen ist die Intensität des aus dem Analysator austretenden Lichtes offenbar ein *Minimum*; sie lassen sich mit mäßiger Genauigkeit photographisch bestimmen, indem man die Analysatorblende aufnimmt und die Einstellungen geringster Schwärzung aufsucht. Die zu diesen Einstellungen gehörenden Ablesungen an T_a bezeichnen wir mit (t_0) und $(t_{(0)})$; wegen der unvollkommenen Genauigkeit der Methode wird dann im allgemeinen (t_0) etwas von t_0 und $(t_{(0)})$ etwas von $t_{(0)}$ abweichen. Ausgehend von der Stellung (t_0) oder $(t_{(0)})$ dreht man nun T_a in positivem oder negativem Sinne um einen kleinen Winkel, der (bis auf einen Fehler von der Größe

$\pm |t_0 - t_{(6)}|$) identisch mit $|v|$ (vgl. § 14) ist; die Ablesung an T_a nach dieser Drehung sei t_v. Die Wahl der Größe von $|v|$ hängt von der Größe des Elliptizitätswinkels der zu messenden Strahlung und ihrer Intensität ab. Da aber nach § 16 die Halbschattenempfindlichkeit um so größer wird, je kleiner $|v|$ ist, so macht man bei größeren Werten ψ deshalb $|v| = 0$[1]); bei sehr kleinen Werten ψ und geringer Intensität der Strahlung würde jedoch die Expositionsdauer bei der photographischen Ermittlung der Halbschattenstellungen im Falle $|v| = 0$ unter Umständen lästig groß werden. Man verzichtet dann auf die maximale Halbschattenempfindlichkeit und gibt $|v|$ einen von Null verschiedenen Wert, dessen geeignete Größe entsprechend den gegebenen Versuchsbedingungen leicht zu finden ist. Um einen Anhalt zu geben, bemerken wir, daß wir gelegentlich der Messung eines Elliptizitätswinkels von der Größe $\psi = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ bei mäßig intensiver Strahlung für $|v|$ etwa $10'$ gewählt haben.

Die Halbschattenplatte wird jetzt an T_h in den Strahlengang gebracht, T_a in der Stellung t_v festgehalten und T_h *allein gedreht*; die Ablesungen erfolgen somit weiterhin an diesem Teilkreis.

Bei einer vollen Umdrehung desselben erhält man nach § 14 im ganzen *acht* Halbschattenstellungen. Vier von diesen, die zu den Azimuten (35) gehören, sind dadurch ausgezeichnet, daß je zwei aufeinanderfolgende der zugehörigen Teilkreisablesungen gemäß (39) um 90^0 auseinander liegen. Wir bezeichnen diese Teilkreisablesungen, wie sie bei einer positiven Drehung von T_h der Reihe nach erhalten werden, mit $\tau_{(1)}$, $\tau_{(2)}$, $\tau_{(3)}$, $\tau_{(4)}$; sie können wegen des eben angegebenen Verhaltens leicht aus den acht erhaltenen Teilkreisablesungen ausgeschieden werden. Die zu den vier übrigbleibenden Halbschattenstellungen gehörenden Teilkreisablesungen, die den Azimuten (36) entsprechen, bezeichnen wir in der bei der positiven Drehung von T_h gewonnenen Reihenfolge mit τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 und führen diese Bezifferung so durch, daß τ_1 näher an $\tau_{(1)}$ liegt als an $\tau_{(2)}$, $\tau_{(3)}$ oder $\tau_{(4)}$; wegen (40) müssen je zwei nicht aufeinanderfolgende der Teilkreisablesungen τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 um 180^0 auseinander liegen.

Für $|v|$ folgt nun aus den Teilkreisablesungen τ_1, τ_2, τ_3, τ_4, $\tau_{(1)}$, $\tau_{(2)}$, $\tau_{(3)}$, $\tau_{(4)}$ nach (41)

$$|v| = \tfrac{1}{2}\,|(\tau_{(1)} + \tau_{(2)}) - (\tau_1 + \tau_2)| = \tfrac{1}{2}\,|(\tau_{(2)} + \tau_{(3)}) - (\tau_2 + \tau_3)|$$
$$= \tfrac{1}{2}\,|(\tau_{(3)} + \tau_{(4)}) - (\tau_3 + \tau_4)| = \tfrac{1}{2}\,|(\tau_{(4)} + \tau_{(1)}) - (\tau_4 + \tau_1)|,$$

wobei jedoch von den vier so erhaltenen Werten $|v|$ wegen (42) nur drei

[1]) Der Fall $|v| = 0$ war bei unseren früheren Messungen im Sichtbaren von uns ausschließlich benutzt worden; vgl. die einleitende Bemerkung zu § 14.

unabhängig voneinander und zur Mittelwertbildung heranzuziehen sind; für α_0 erhalten wir dann mit dem so bestimmten $|\gamma|$ nach (45)

$$\alpha_0 = \pm (t_v - t_s) \mp |v|. \tag{52}$$

Hierbei gilt beim ersten Gliede das obere bzw. das untere Vorzeichen, je nachdem die Bezifferung von T_a derart ist, daß eine Drehung von T_a in positivem Sinne zu wachsenden bzw. abnehmenden Teilkreiszahlen führt; beim zweiten Gliede gilt das obere bzw. das untere Vorzeichen, je nachdem der Übergang von (t_0) in t_v durch eine positive bzw. negative Drehung erzielt wurde[1]). Aus (52) und (3) erhält man zur Berechnung des *Azimuts φ der Schwingungsellipse* in Winkelmaß die (46) entsprechende Formel

$$\varphi = \pm (t_v - t_s) \mp |v| - 90^0. \tag{53}$$

Zur Berechnung des *Elliptizitätswinkels* ψ ermitteln wir zunächst aus den Teilkreisablesungen τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 den Halbschattenwinkel w' gemäß (37) zu

$$2|w'| = ||\tau_2 - \tau_1| - 90^0| = ||\tau_3 - \tau_2| - 90^0| = ||\tau_4 - \tau_3| - 90^0| = ||\tau_1 - \tau_4| - 270^0|;$$

von den vier so erhaltenen Werten sind aber wegen (38) nur drei unabhängig voneinander und zur Mittelwertbildung zu benutzen. Mit Hilfe des so bestimmten $|w'|$ berechnet sich dann ψ aus (47), wobei Δ als bekannt anzusehen ist (vgl. § 20).

§ 27. Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse. Bei der *Bestimmung des Umlaufsinnes der Schwingungsellipse* muß wieder die Lage der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung ξ der Halbschattenplatte bekannt sein[2]). Sind D_1 und D_2 wie in § 15 die beiden Ellipsendurchmesser, welche die Winkel zwischen den Ellipsenachsen halbieren, so hat in der dortigen Bezeichnung D_1 das Azimut $\varphi - 45^0$, D_2 das Azimut $\varphi + 45^0$, wobei φ gemäß (53) bestimmt zu denken ist. Bei den Halbschattenstellungen τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 liegt nun ξ nach § 15 entweder mit D_1 oder mit D_2 in denselben, durch die Ellipsenachsen gebildeten Quadranten; im ersteren Falle ist *die zu messende Strahlung nach dem dort Gesagten links-, im letzteren Falle rechtselliptisch polarisiert.*

---

[1]) Es ist hierbei angenommen, daß $|t_0 - (t_0)| < |v|$ ist, was auch bei kleinen Werten $|v|$ erreicht werden kann, da der Unterschied der Einstellungen t_0 und (t_0) bei hinreichend kleinem ψ sehr klein gemacht werden kann und im allgemeinen etwa 1′ nicht viel übersteigen wird. Im übrigen macht sich die unrichtige Wahl des Vorzeichens von $|v|$ in (52) sofort dadurch bemerkbar, daß man dann den Analysator bei der Einstellung auf das Azimut (52) in das Gebiet stärkerer Aufhellung bringt.

[2]) Vgl. die drittletzte Fußnote.

§ 28. Meßgrenzen und Meßgenauigkeit. Bezüglich der *Meßgrenzen* verweisen wir auf die Bemerkungen in § 22, β). Bei der Messung von Elliptizitätswinkeln ψ, die zwischen etwa $1 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi$ und $2 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$ lagen, benutzten wir als Halbschattenplatte eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzkristallplatte, deren Phasendifferenz Δ für die zu messende Strahlung die Größenordnung $0{,}2 \cdot 2\pi$ hatte. Für kleinere Elliptizitätswinkel bis herunter zu $2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ kam als Halbschattenplatte eine schwach gepreßte Quarzglasplatte (vgl. § 20) zur Verwendung, wobei die Stärke der Pressung und die ihr proportionale Phasendifferenz der Größe von ψ angepaßt war; zur Orientierung bemerken wir, daß das Intervall $1 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi > \psi > 1 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$ bzw. $1 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi > \psi > 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ ein Δ von ungefähr $1 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi$ bzw. $5 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$ erfordert.

Die *Meßgenauigkeit* ist dieselbe wie bei dem von uns früher besprochenen Glimmerhalbschattenkompensator; ein *Elliptizitätswinkel* ψ von der Größe $5 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ bzw. $2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ läßt sich nämlich bei hinreichender Intensität der Strahlung mit rund 0,2 bis 0,3% Genauigkeit bzw. 1% Genauigkeit messen und das *Azimut* φ kann bei hinreichend kleinem ψ auf Bruchteile einer Winkelminute ermittelt werden.

Sowohl der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft als auch der Helmholtzgesellschaft danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die uns bei der Durchführung der Untersuchung zuteil gewordene Unterstützung.

Bonn, im Januar 1933.

Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand.

I. Fremdstoffphosphore.

Von **R. Tomaschek** und **O. Deutschbein** in Marburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1933.)

Es werden die Emissions- und Absorptionsspektren der Ionen der Seltenen Erden, die in geringer Menge in farblosem Grundmaterial eingebettet sind, zum Teil neu untersucht und verglichen. Es ergibt sich, daß gewisse in Absorption oft nur schwache Grundlinien in vielen Fällen beiden Spektren gemeinsam sind, und daß die Emission von dort aus im wesentlichen nach längeren Wellen sich erstreckt. Es entspricht jedoch nicht jedem Absorptionsgebiet ein Emissionsgebiet und umgekehrt. Namentlich in den kurzwelligen Absorptionsgebieten tritt keine Emission auf.

In einer früheren Arbeit konnte eine Deutung der Emissionsspektren der Ionen der Seltenen Erden im festen Zustand gegeben werden[1]). Die bereits zahlreich vorliegenden, zum Teil sehr genauen Untersuchungen über die Absorption dieser Stoffe[2]) lassen es wünschenswert erscheinen, auch diese Erfahrungen für die Systematik der Spektren im festen Zustand zu verwerten. Die Struktur der Emissions-[3]) und Absorptionsspektren der Seltenen Erden zeigt zusammengehörige Liniengruppen, welche im allgemeinen einen Abstand von mehreren Hundert cm^{-1} haben. Diese Gruppen zeigen ihrerseits wieder eine Feinstruktur und sind als Aufspaltungen einzelner Multiplettlinien durch elektrische Felder und molekulare Schwingungen anzusehen. Die Untersuchung der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit der Diskussion der Lagen und des Auftretens der gesamten Liniengruppen, also gewissermaßen nur mit der Grobstruktur der Multiplette. Die Frage der Feinstruktur soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Allgemeines. Es ist bemerkenswert, daß in den festen Körpern verschiedene Typen des Zusammenhanges zwischen Emission und Absorption

---

[1]) R. Tomaschek, Phys. ZS. **33**, 878, 1932.

[2]) In neuerer Zeit vor allem F. Ephraim und Mitarbeiter, siehe Chem. Ber. und Freed u. Spedding, Phys. Rev.

[3]) Die Emissionsspektren, soweit sie im vorliegenden Teil I der Arbeit behandelt werden, beziehen sich auf das Leuchten von Ionen der Seltenen Erden, die sich in geringer Menge in einem farblosen Grundmaterial eingebettet befinden (sogenannte Fremdstoffphosphore).

vorkommen, die darauf hindeuten, daß die dem Leuchten im festen Zustand zugrunde liegenden Elementarprozesse verschieden sein können. Man kann ferner an den im festen Zustand leuchtenden Stoffen zwei Arten von Absorptionen unterscheiden. Erstens die zum Leuchten führende Absorption (erregende Absorption). Sie ist durch den Leuchtvorgang bzw. den Erregungsvorgang verschiedenen Veränderungen unterworfen (Abnahme bei zunehmender Erregung, spektrale Verschiebung, Auftreten von langwelligen Banden usw.). Diese Vorgänge sind vor allem an Erdalkaliphosphoren sehr eingehend von P. Lenard[1]), sowie an den in ihren Eigenschaften abweichenden Alkalihalogenidphosphoren in zahlreichen Arbeiten von Pohl und seiner Schule[2]) behandelt worden. Die spektrale „Erregungsverteilung" besteht aus relativ verwaschenen kurzwelligen Banden bzw. Bandengruppen, und zwar auch dort, wo die Emission in mehr oder weniger scharfen Linien erfolgt (z. B. bei den Uranylsalzen, Chromphosphoren, Seltenen Erdphosphoren).

Neben dieser Absorption existiert aber noch eine zweite, welche namentlich bei solchen Stoffen, die scharfe Linien zeigen, gut verfolgbar ist; sie kommt dem betreffenden Leuchtkomplex an und für sich schon zu, unabhängig davon, ob er etwa leuchtfähig in einen anderen Stoff (Grundmaterial) eingebettet ist oder nicht. Z. B. zeigen die oben erwähnten Phosphore (UO_2^{++}, Cr^{+++}, Seltene Erden) scharfe Absorptionslinien, die mit der Erregung nicht zusammenhängen[3]), d. h. Absorption des Lichtes in diesen Linien führt im allgemeinen nicht zum Leuchten[4]).

Fig. 1 zeigt die wesentlichen hier vorliegenden Verhältnisse. Die für die Erregung maßgebenden Absorptionsbezirke sind schraffiert gezeichnet. Eine Vorstellung darüber, wie diese Verschiedenheit der Absorption aus dem Grundvorgang der Phosphoreszenz zu deuten ist, ist an anderer Stelle gegeben worden[5]). Danach wird die erregende Lichtenergie nicht von dem

[1]) Literaturangaben siehe im Handb. d. Experimentalphys. XXIII, S. 745 sowie S. 819.

[2]) ZS. f. Phys. von 1922 an.

[3]) Für Chrom wird neben der Haupterregung, die zweifellos durch eine diffuse Bande, die von Grün an sich weiter nach kurzen Wellen erstreckt, erfolgt auch Erregung durch das dem Hauptemissionsdublett entsprechende Absorptionsdublett angegeben. Chrom bildet aber durch die für seine Leuchtfähigkeit notwendige isomorphe Einlagerung eine Ausnahme. Immerhin lassen sowohl die Erfahrungen am Uran als auch an den Seltenen Erdphosphoren eine Nachprüfung dieser Angabe wünschenswert erscheinen.

[4]) Vgl. z. B. auch P. Pringsheim u. S. Schlivitch, ZS. f. Phys. **61**, 304, 1930.

[5]) R. Tomaschek, Sitzungsber. d. Marburger Naturf. Ges. **63**, Heft 4, 1928. Verlag Elsner, Berlin.

Leuchtstoff selbst aufgenommen, sondern im allgemeinen von einem Komplex von Molekülen, an den das Leuchtstoffmolekül angelagert ist. Die Übertragung der Energie auf das Leuchtstoffmolekül erfolgt durch einen den „Stößen zweiter Art" analogen Vorgang.

In der vorliegenden Arbeit sollen ausschließlich die an zweiter Stelle genannten Absorptionsspektren, also die in ihrer Struktur für den Leucht-

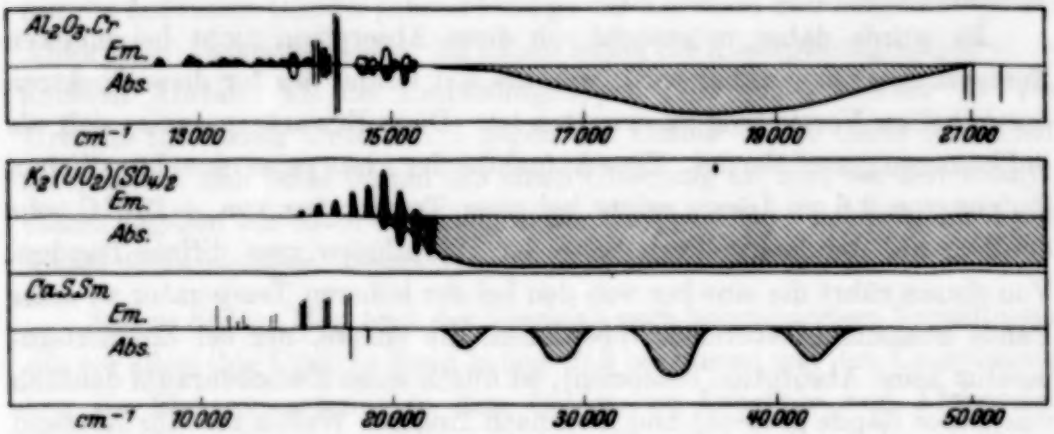


Fig. 1.
Verschiedene Typen des Zusammenhanges von Emission und Absorption [1]).

stoff auch im nicht leuchtfähigen Zustand charakteristischen, betrachtet werden. Sie sollen im folgenden unter Absorptionsspektren kurzweg verstanden sein.

Chrom. Am einfachsten liegen die Verhältnisse an dem in letzter Zeit besonders eingehend untersuchten Cr^{+++} [2]).

Das Absorptionsspektrum ist einfach die Umkehrung des Emissionsspektrums und zeigt auch dieselbe Zweiteilung wie letzteres in scharfe Linien und schmale Banden. Die Deutung dieses verschiedenen Verhaltens beruht darauf, daß die scharfen Linien wahrscheinlich Starkeffekten des Kristallfeldes ihren Ursprung verdanken, während die stark von der Temperatur abhängigen Banden auf Überlagerungen von Kristallgitterschwingungen beruhen [3]). Die scharfen Linien sind in Emission und Ab-

[1]) Nicht ausgefüllt gezeichnete Banden treten nur bei höherer Temperatur auf. Die punktierten Linien geben die Lage der im Ca O · Sm beobachteten Linien an, die in Ca S noch nicht untersucht sind.

[2]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 712, 1932; ZS. f. Phys. **77**, 489, 1932; Phys. ZS. **33**, 874, 1932; G. Joos u. K. Schnetzler, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 1, 1933.

[3]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. **36**, 737, 1930. Auf das zu erwartende Auftreten von Kristallgitterschwingungen hat zuerst P. Ehrenfest hingewiesen (Gedenkboek H. Kamerlingh Onnes 1922, S. 362).

sorption vollkommen identisch[1]). Die schmalen Banden verhalten sich im allgemeinen in ihrer Intensität reziprok zueinander in Emission und Absorption und sind stark temperaturabhängig in der Intensität ihres Auftretens, so daß z. B. bei tiefen Temperaturen die kurzwelligen Emissionsbanden vollkommen verschwinden. Andererseits konnten bisher die den längerwelligen Emissionsbanden entsprechenden Absorptionsbanden nicht beobachtet werden.

Es wurde daher untersucht, ob diese Absorption nicht bei höheren Temperaturen bemerkbar wird, wie dies auf Grund der für diese Spektren entwickelten Vorstellung zu erwarten ist. Diese Erwartung erwies sich als vollkommen gerechtfertigt. Eine Aufnahme der Absorption eines künstlichen Rubins von 2,6 cm Länge zeigte bei einer Temperatur von + 370° C sehr deutlich auf der langwelligen Seite der Hauptlinien zwei diffuse Banden. Von diesen rührt die eine her von den bei der höheren Temperatur zu einer Bande zusammenfließenden Nebenlinien, die andere, der bei Zimmertemperatur keine Absorption entspricht, ist durch einen Zwischenraum deutlich von dieser Bande getrennt und liegt nach längeren Wellen zu. Ihr Abstand von den Hauptlinien ergab sich zu 417 cm^{-1}; dies entspricht genau der Ramanfrequenz des Rubins[2]). Sie hat also ihren Ursprung in einem Übergang von dem um ein Schwingungsquant des Grundmaterials angeregten Grundzustand zum oberen Elektronenterm.

Bemerkenswert ist, daß der scharfen Absorption im Blau keine Emission entspricht. Da in diesem Falle die Elektronenübergänge geklärt sind[3]), so ergibt sich das Resultat: Der Übergang $^4F - {}^2G$ kommt in Emission und Absorption vor und zwar einschließlich aller Überlagerungen und Aufspaltungen unter Berücksichtigung der Temperatur; der Übergang $^4F - {}^2H$ tritt hingegen nur in Absorption auf. Von den Übergangswahrscheinlichkeiten des Cr^{+++} allein aus betrachtet ist das Nichtauftreten des letzteren Überganges in Emission nicht ganz zu verstehen. Da Erregung mit wesentlich kürzerwelligem Licht als diesem Übergang entspricht, anwendbar ist, so würde man ein, wenn auch weniger intensives Auftreten

---

[1]) Über ganz geringe Unterschiede der spektralen Lage siehe O. Deutschbein, ZS. f. Phys. a. a. O. S. 491.

[2]) O. Deutschbein, ZS. f. Phys. a. a. O. S. 492. Die ganz genaue Übereinstimmung ist zufällig, da das Maximum der diffusen Bande nur auf etwa $\pm$ 10 cm^{-1} angebbar ist. Hervorzuheben ist ferner die aus den Aufnahmen ersichtliche starke Ausbreitung der kontinuierlichen Absorptionsbande, die vom kürzerwelligen Bereich her sich bei obiger Temperatur mit großer Intensität schon fast bis zu den Hauptlinien vorschiebt.

[3]) O. Deutschbein, Phys. ZS. **33**, 877, 1932.

dieses Überganges erwarten. Hier scheinen vielmehr Störungen des Emissionsvermögens äußerer Art vorzuliegen, so daß das Auftreten einer, wenn auch vielleicht sehr diffusen Emission in diesem Spektralgebiet bei sehr tiefen Temperaturen durchaus möglich wäre.

Uranylsalze. Bei diesen liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier haben wir es mit Serien äquidistanter Liniengruppen zu tun, bei denen aber nur die äußersten Glieder (kürzestwellige der Emission und längstwellige der Absorption) zusammenfallen. Es haben ferner die Absorptionsgruppen einen anderen Abstand als die Emissionsgruppen (700 gegen 850 cm^{-1}). Die Ursache für diesen Unterschied gegen das Chrom dürfte darin zu suchen sein, daß es sich beim Chrom um einen Übergang im Ion, bei den Uranylsalzen dagegen um einen Übergang in der Gruppe UO_2^{++} handelt, der durch innere Schwingungen dieser Gruppe noch modifiziert ist [1]).

Seltene Erden. Hier zeigt der Vergleich noch kompliziertere Verhältnisse, die vor allem ihre Ursache darin haben, daß bei Chrom und den Uranylsalzen nur *ein* Elektronensprung in dem Gebiet, wo Leuchten und Absorption gleichzeitig vorkommt, zugrunde liegt, während bei den Seltenen Erden derer eine ganze Anzahl auftreten.

Man erkennt bei den Seltenen Erden im Spektrum einzelne Gruppen, von denen aber nicht alle gleichzeitig in Emission und Absorption feststellbar sind [2]). In Fig. 4 der früheren Arbeit [3]) sind zu den Emissionsspektren (in CaO) auch die Absorptionsspektren gezeichnet, und zwar die der Lösungen, da es nur auf die Festlegung der Lage der Gebiete ankam und da ferner nur hier für alle Seltenen Erden Daten zur Verfügung stehen. Hierbei zeigt sich, daß eine Verschiebung gegenüber der Emission in CaO besteht, die für verschiedene Seltene Erden und auch für verschiedene Liniengruppen eines Elementes verschieden ist und bis zu 400 cm^{-1} betragen kann. Da sich aber zeigt, daß in verschiedenen Grundmaterialien Verschiebungen der Hauptlinie in Emission von solcher Größe vorkommen (vgl. Fig. 2 der gleichen Arbeit), so kann man annehmen, wie auch dort vermutet, daß die Absorption der Seltenen Erdionen in den betreffenden Phosphoren mit der Emission in der Lage übereinstimmt. Diesem Schluß

---

[1]) Siehe z. B. A. C. S. van Heel, Comm. Leiden, Suppl. Bd. 55b, Nr. 169—180, 1925.

[2]) Dies ist nach der von Tomaschek gegebenen Deutung dieser Spektren, wie auch F. H. Spedding bemerkt (Phys. Rev. **43**, 143, 1933), auf Grund des Elektronenaufbaues der Ionen durchaus zu erwarten.

[3]) R. Tomaschek, Phys. ZS. **33**, 878, 1932.

schienen jedoch Beobachtungen von Pringsheim und Schlivitch[1]) entgegenzustehen, der an Praseodymgläsern einen Unterschied zwischen Emission und Absorption fand, so daß sogar die Stellen *geringster* Absorption mit den Stellen stärkster Emission zusammenfielen. Dies hat allerdings, wie Pringsheim und Schlivitch zeigten, seinen Grund zum Teil in einer Reabsorption das primär emittierten Lichtes; andererseits ist aber auf seinen Aufnahmen keine Absorption in den Gebieten stärkster längerwelliger Emission zu sehen, obwohl in den Lösungen sich dort Absorptionsgebiete befinden. Aus diesen Gründen haben wir diese Zusammenhänge einer eingehenden Prüfung unterzogen, wobei die Emission scharfer Linien bei den verschiedenen Phosphoren mit kristallinem Grundmaterial genauere Schlüsse zuläßt. Wir haben ferner auch nach Möglichkeit das ultrarote Spektralgebiet in Betracht gezogen, in welchem man bereits starke Absorptionsbanden festgestellt hat[2]). Wir konnten in diesem Gebiet auch starke Linienemission auffinden, die gerade für die Termdeutung von großer Wichtigkeit ist. Wir sind der I. G. Farbenindustrie, Abt. Agfa, Berlin, und Filmfabrik Wolfen für freundliche Unterstützung durch Überlassung des entsprechenden Plattenmaterials zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Zunächst sei ein allgemeiner Überblick über die Emission und Absorption der Seltenen Erden gegeben. Die Emission von Linienspektren im festen Zustand ist bisher bei Einbettung folgender Elemente in farbloses Grundmaterial beobachtet: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er. Mit Ausnahme des Gd haben sie alle mehrere Absorptionsgebiete im sichtbaren Spektralbereich, und auch ihre Emissionsspektren erstrecken sich in Gruppen mehr oder weniger über das ganze Spektrum vom Ultrarot bis zum Ultraviolett. Das Gd zeigt nur ultraviolette Emission und auch sein Absorptionsspektrum liegt im gleichen Spektralbereich; es reiht sich also vollkommen den farbigen Ionen an. Europium und Terbium sind zwar farblos, doch zeigen die Absorptionsspektren ihrer Kristalle teilweise recht scharfe Linien im Sichtbaren (Näheres siehe Teil II). Infolge der großen Schärfe dieser Linien schon bei Z. T. und der geringen Anzahl derselben ist kein Einfluß auf die Farbe feststellbar. Diese Salze sind also, wenn sie auch weiß erscheinen, im strengen Sinn nicht „farblos“ [3]).

---

[1]) P. Pringsheim u. S. Schlivitch, ZS. f. Phys. **61**, 297, 1930.

[2]) R. Freymann u. S. Takvorian, C. R. **194**, 963, 1932.

[3]) Die scharfe Absorption führt bei Betrachtung dieser Salze in spektral diskontinuierlicher Beleuchtung (z. B. bei Hg-Licht) zu ganz überraschenden Effekten, insbesondere bei den Holmiumsalzen.

Umgekehrt sind bei Ho und Tu, deren Salze farbig sind, bis jetzt noch keine Emissionsspektren im festen Zustand beobachtet worden.

Eine besondere Stellung nimmt das Cer ein, dessen (zweifelhafte) Emission aus breiten Banden besteht, wie dies auch für die Absorption im Ultraviolett festgestellt ist[1]); es verhält sich also wie ein gewöhnliches Schwermetall. Auch Y und La sind hervorzuheben. Sie zeigen zwar keine typischen Spektren entsprechend ihrer Farblosigkeit, geben aber (in CaO und CaS beobachtet) bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen eine weit ins äußerste Ultraviolett gehende kontinuierliche, sehr gleichmäßige Emission von großer Intensität[2])

Bei den farbigen Salzen ist aber auch die Größenordnung der Hauptabsorptionen verschieden. So ist die des Samariums und des Dy durchweg viel schwächer als die des Pr und Nd. Wie man aus den Konzentrationen der Lösungen, bis zu denen die Absorptionen noch beobachtbar sind, schließen kann, ist der Unterschied der stärkeren sichtbaren Linien des Sm gegen die des Pr oder Nd etwa 1 : 10. Bei den schwächeren Linien, die gerade der Hauptemission des Sm im Sichtbaren entsprechen, beträgt er etwa 1 : 100.

Im folgenden soll nun, soweit unser Material reicht, der Vergleich für die einzelnen Elemente durchgeführt werden.

Samarium. Dieses Element möge an erster Stelle behandelt werden, da sowohl für Emission als auch für Absorption hier das reichste Material vorliegt. Der im sichtbaren Gebiet in Emission auffälligste Elektronenübergang ist derjenige, der in CaO eine Frequenz von 17599 cm^{-1} zeigt. Seine Lage in anderem Grundmaterial ist in Fig. 2 der früheren Arbeit[3]) angegeben. Es wurde festgestellt, daß die Linie sich um so mehr nach kürzeren Wellen verschiebt, je geringer die Störung durch die Umgebung ist. Im gleichen Spektralgebiet tritt auch in den Absorptionsspektren sämtlicher bisher untersuchter Sm-Verbindungen[4]) eine relativ starke Linie auf. Sie liegt z. B. bei wässeriger Nitratlösung bei etwa 17890 cm^{-1} [5]), bei $SmCl_3 \cdot 6\,H_2O$ bei 17908 cm^{-1} [6])[7]). Bei den Sm-Phosphoren sind am ungestörtesten wohl die Sulfatphosphore mit ihrem relativ lockeren Aufbau

---

[1]) S. Freed, Phys. Rev. **38**, 2122, 1931.
[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 109, 1924.
[3]) R. Tomaschek, Phys. ZS. **33**, 878, 1932.
[4]) F. Ephraim u. P. Rây, Chem. Ber. **62**, 1639, 1929.
[5]) P. W. Selwood, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1937, 1930.
[6]) F. H. Spedding u. R. S. Bear, Phys. Rev. **42**, 58 und 76, 1932.
[7]) Diese „Linie" ist in Wirklichkeit doppelt. Da es hier nur auf die absolute Lage ankommt, wurde nur der Schwerpunkt der betreffenden Dublette angegeben.

und der geringen deformierenden Wirkung des Sulfatkomplexes anzusehen. Insbesondere das $SrSO_4$ und $PbSO_4$ dürften weitgehend ungestört sein, da die Ionenradien von Sr^{++}, Pb^{++} und Sm^{+++} fast gleich sind. Tatsächlich stimmt die Nullinie des Sm in $SrSO_4$ und $PbSO_4$ (s. S. 320) sehr gut mit obigen Absorptionsspektren überein; sie beträgt 17908 cm^{-1}, hat also genau die gleiche Lage wie bei dem etwa gleich locker gebauten $SmCl_3 \cdot 6H_2O$.

Aber auch andere Linien stimmen nicht nur in Emission und Absorption überein, sondern zeigen auch einander entsprechendes Verhalten bei Temperaturänderungen. Es sei nur auf die typischen Linien und nicht auf die ganze Feinstruktur eingegangen. So tritt im Absorptionsspektrum auf der kurzwelligen Seite der oben angegebenen Hauptlinie bei 18932 cm^{-1} (im Chlorid) eine relativ starke Absorptionslinie auf, ebenso auf der langwelligen Seite eine sehr schwache im gleichen Abstand bei 16793 cm^{-1}. Letztere nimmt bei höheren Temperaturen merklich an Stärke zu, wie zuerst Selwood[1]) an Lösungen beobachtet hat. Auch in Kristallen ist die Intensitätszunahme dieser Linie festgestellt[2]). Im Emissionsspektrum ist das Intensitätsverhältnis gerade umgekehrt, die langwellige Liniengruppe ist stark, die kurzwellige bedeutend schwächer. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit[3]) zeigt, daß die Gruppen bei 17900 und 16800 ziemlich temperaturunabhängig sind, daß aber die Emissionsgruppe bei 18930 stark temperaturabhängig ist. Auffallend ist das Temperaturverhalten einer bei noch längeren Wellen im ungefähr gleichen Abstand, nämlich bei etwa 15500 cm^{-1} auftretenden Gruppe, deren Temperaturverhalten schon früher eingehend studiert wurde[4]). Sie nimmt bei höheren Temperaturen stark an Intensität zu. In derselben Spektralgegend liegt zweifellos ein anderer Elektronenübergang, wie die Spektren in ZnS und SrS sehr deutlich

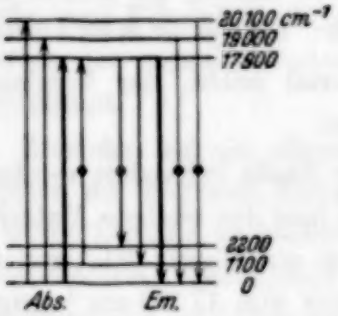


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Absorption und Emission bei Samarium (Gebiet der Hauptemissionslinie). Die Stärke der Linien deutet die Intensität an. Kreise bedeuten merkliche Temperaturabhängigkeit des betreffenden Überganges. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der längstwelligen Emissionslinie siehe Text.

[1]) P. W. Selwood, l. c.
[2]) F. H. Spedding u. R. S. Bear, l. c.
[3]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 562, 1924.
[4]) R. Tomaschek, ebenda **84**, 329, Abb. 2, 1927.

zeigen. Inwieweit dieser hier ins Spiel kommt, läßt sich noch nicht entscheiden.

Dieses reziproke Verhalten der Emissions- und Absorptionslinien entspricht durchaus dem, was man für Stufen höherer Anregung über einem Grundniveau erwarten kann, ganz entsprechend der früher für diese Differenz angegebenen Deutung. Wir haben es also mit Übergängen innerhalb einer Termanordnung, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, zu tun. Das Auftreten dieser Frequenzdifferenz läßt sich aber noch weiter verfolgen. Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht die Sulfatphosphore untersucht, deren Spektrum wir im vorliegenden noch wesentlich nach kürzeren und längeren Wellen erweitern konnten. Hierbei ergab sich folgendes: Die im CaO oder CaS recht scharf erscheinenden Linien sind in den Sulfaten sehr verwaschen, wie ein Vergleich der Photographien auf Tafel IX und XI in Ann. Phys. **84**, 329, 1927 zeigt. Dies ist eine ganz allgemeine Erscheinung, die auch für die Absorption beobachtet ist und nicht nur bei den S. E., sondern auch bei den Uranylsalzen und beim Chrom auftritt. Je komplizierter das Anion bzw. das des Grundmaterials gebaut ist, um so verwaschener sind die einander entsprechenden Linien. Deshalb geben vor allem die Halogenide sowie die Oxyde bzw. Sulfide die schärfsten Spektren. Es handelt sich hier offenbar um eine Verbreiterung infolge der zeitlich stark wechselnden Stärke der Kristallkraftfelder auf den eingelagerten Leuchtstoff unter dem Einfluß der vielen möglichen Schwingungen im Anion. Um so überraschender ist es, daß sich nach langen Wellen an diese verwaschenen Gruppen der Sulfate eine Anzahl auffallend scharfer Linien anschließt (Fig. 3).

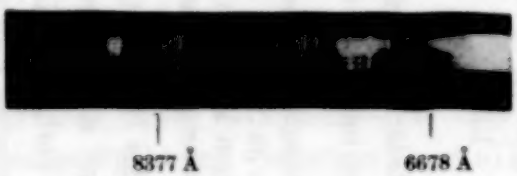


Fig. 3.

Langwelliger Teil des Emissionsspektrums von Samarium in $CaSO_4$ bei Zimmertemperatur.

Rechts eine Teilbande des normalen Spektrums.

Die diffusen Gruppen, entsprechend den scharfen Hauptgruppen der Oxyde und Sulfide, zeigen die schon oben erwähnte Frequenzdifferenz von etwa 1100 cm^{-1} in mehrfacher Wiederholung und zwar zu beiden Seiten

der Nullinie. Man findet, und zwar ausschließlich ohne andere Linien im Zwischengebiet, folgende Gruppen von je etwa 300 cm^{-1} Ausdehnung, deren hellste Linien hier angegeben sind[1]):

$CaSO_4$.	e) 19932 (s. schw.),		d) 18844 (schw.),		c) 17763 (s. st.),		b) 16779 (s. st.),	a) 15548 (st.),	z) 14415 (schw.).
Differenz:		1088		1081		984		1231	1133
$SrSO_4$.	e) 20054 (s. schw.),		d) 19023 (schw.),		c) 17908 (s. st.),		b) 16852 (s. st.),	a) 15627 (st.),	z) 14560 (schw.).
Differenz:		1031		1115		1056		1225	1067

Der Mittelwert der Abstände beträgt für $CaSO_4$ 1108 cm^{-1}, für $SrSO_4$ 1099 cm^{-1}, ist also für beide trotz der verschiedenen spektralen Lage innerhalb der Ungenauigkeitsgrenzen identisch.

Daß die einzelnen Differenzen einander nicht gleich sind, rührt von dem asymmetrischen Aufbau der einzelnen Gruppen her, deren Struktur wohl zum Teil auf Gitterschwingungen, zum Teil auf Starkeffekten des Gitters beruht. Da es infolgedessen schwer ist, den richtigen Mittelpunkt anzugeben, wurde oben zur Vermeidung von Willkür die Lage der intensivsten Linie angegeben, wodurch obige scheinbare Unregelmäßigkeit hervorgerufen wird, die sich aber im Mittel, wie man sieht, heraushebt.

Interessant ist auch das Intensitätsverhältnis der einzelnen Gruppen. Für die Emission sind oben schon allgemeine Angaben gemacht, die sich noch etwas präzisieren lassen. Aus den Schwärzungen und Expositionen der einzelnen Gruppen ergibt sich ein Verhältnis der Intensitäten von $e:d:c$ etwa gleich 1 : 100 : 10000. Die Intensität von a, b und c ist in der Größenordnung gleich, wie für CaO und CaS genauer untersucht[2]).

Im Blau ist bei langen Belichtungen noch eine sehr schwache Emission feststellbar, die ebenfalls dem Samarium zuzuschreiben sein dürfte (Tabelle 1a). Ihre Intensität gegenüber der Nullinie der Hauptemission (c) ist etwa 1 : 1000000. Diese Emission, die in das Gebiet der sehr starken blauen Absorption des Sm^{+++} fällt, ist nicht nur sehr schwach, sondern

---

[1]) Lagen in cm^{-1}. In der Klammer Angabe der ungefähren Intensität der Gruppe.

[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 561, 1924. Bei Zimmertemperatur ist a etwa um eine Größenordnung schwächer.

auch sehr diffus. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß auch hier, ähnlich wie bei Chrom, wo eine Emission, die dem blauen Absorptionsgebiet entsprechen würde, überhaupt noch nicht beobachtet ist, Störungen äußerer Art, die durch den Einbau des Ions bedingt sind, vorliegen.

Tabelle 1a[1]). Schwache Emission des $CaSO_4 \cdot Sm$ im Blau (+ 20°).

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
4036	24770	1	*dd*	4475	22340	3	*d*
4057	24640	1	*dd*	4744	21074	3	*d*
4202	23790	2	*d*	4799	20830	4	*d*
4239	23585	3	*dd*[2])	4845	20635	4	*d* [3])
4372	22865	3	*d*	4895	20423	4	*d*
4412	22655	3	*d*				

Tabelle 1b[2]). Emission des $CaSO_4 \cdot Sm$ im Ultrarot (+ 20°).

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
6888,5	14512,5	6	*s*	7977	12532	2	*s* [3])
6985	14312	3	*s*	7992	12509	2	*s*
7032	14217	3	*s*	8136	12288	2	*s* [3])
7079	14122	3	*s*	8158	12255	3	*s*
7131	14019	2	*d*	8198	12194	5	*s* [3])
7271	13749	5	*s*	8212	12174	5	*s*
7306	13683	1	*s*	8554	11687	2	*d*
7343	13615	6	*s*	8643	11567	2	*d*
7405	13500	2	*d*	8766	11405	3	*d*
7466	13390	2	*d*	8846	11301	2	*dd*
7685	13009	3	*d*	8981	11131	2	*d*
7720	12949	1	*d*				

Bemerkung zu den Tabellen: *s* = scharf, *d* = diffus, *b* = breit, *dd* = sehr diffus.

Die normalen (im $CaSO_4$ also diffusen Linien) zeigen in verschiedenen, bezüglich Kristallstruktur und Gitterkonstante aber analogen Grundmaterialien auch gleiche Spektren, wie schon Travniček[4]) bemerkt hat. Das gilt aber nur, solange man sich auf den okularer Beobachtung zugänglichen Teil beschränkt, wie eine schon vor längerer Zeit durchgeführte

---

[1]) Tabelle der Hauptemission siehe R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**, 329, 1927. Die Intensitätsangaben sind immer nur innerhalb eines beschränkten Spektralbereiches untereinander vergleichbar.

[2]) 100 cm^{-1} breit.

[3]) Dublett.

[4]) M. Travniček, Ann. d. Phys. **84**, 823, 1927.

Untersuchung zeigte[1]). Die oben erwähnten scharfen Linien im Rot zeigen aber diese Übereinstimmung nicht, was um so auffallender ist, als ihre Schärfe auf eine geringe Beeinflußbarkeit durch äußere Felder hinweist. Einen Fingerzeig dafür, in welcher Richtung vielleicht die Lösung zu suchen ist, geben Beobachtungen an Fluoriden, bei denen wir ebenfalls das Auftreten von außerordentlich scharfen und von diffusen Spektren im gleichen Spektralgebiet beobachten konnten. Hier zeigt sich die Erregungsverteilung für beide Typen durchaus verschieden, so daß es sich in letzterem Fall wohl um einen Effekt verschiedener Art der Einlagerung handelt[2]).

Allgemein läßt sich über die Zusammenhänge beim Samarium folgendes sagen: Es existieren im Spektralbereich von 2000 bis 11000 Å mehrere Absorptionsgebiete. Das im Ultrarot[3]) liegende besitzt eine sehr starke Bande bei 10869 Å und eine schwächere bei 9508 Å. Ein zweites Gebiet liegt im Grün, ein drittes im Blau, an das sich nach kürzeren Wellen noch mehrere (teilweise ineinander übergreifende) anschließen. Die im Ultraviolett liegenden sind bei weitem die stärksten. In Emission konnten wir im Ultrarot ebenfalls starke Linien beobachten (Tabelle 1b) und zwar bis zu 9200 Å hin, der Empfindlichkeitsgrenze der von uns benutzten Platte (Agfa 855); es ist immerhin auffallend, daß an der kurzwelligen Seite des Absorptionsgebietes eine so starke Emission auftritt. Die im Sichtbaren gelegene Hauptemission nimmt, wie schon oben näher ausgeführt, ihren Ausgangspunkt von der im Gelbgrün liegenden Absorption bei etwa 17900 cm^{-1}, während der blauen und ultravioletten Absorption keine oder vielleicht eine nur sehr schwache Emission entspricht.

Praseodym. Die Hauptemissionslinien im Sichtbaren liegen, wie Evert gefunden hat[4]), im CaO bei 16475 und 20546 cm^{-1}. Im Spektrum des $SrSO_4$, das nach dem oben Gesagten zum Vergleich mit den Lösungen und den locker gebauten Salzen am geeignetsten ist, liegen diese Linien bei 16737 und 20709 cm^{-1}. Diese Lage stimmt sehr gut mit dem von R. Brunetti[5]) angegebenen Mittelwert für die Absorptionslinien verschiedener Pr-Salze bei 16700 und 20700 cm^{-1} überein.

Wegen der starken Absorption des Praseodyms (vgl. S. 315) gelang es auch, die Absorption eines K_2SO_4 · Pr-Phosphors aufzunehmen und so

---

[1]) Noch nicht veröffentlicht.

[2]) Eine ausführlichere Behandlung erfolgt in einer demnächst erscheinenden Arbeit in den Ann. d. Phys.

[3]) Vgl. R. Freymann u. S. Takvorian, l. c.

[4]) H. Evert, Ann. d. Phys. **12**, 107, 1932.

[5]) R. Brunetti, Cim. **5**, 391, 1928.

Emission und Absorption direkt zu vergleichen (Tabelle 2 und Fig. 4). Die stärksten im Gelb liegenden Phosphoreszenzlinien stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Absorptionslinien überein; von dort aus erstreckt sich das Emissionsspektrum nach längeren Wellen. Es zeigte sich ein Unterschied bei Erregung mit Licht und Kathodenstrahlen. Letztere vermögen im Gegensatz zu Licht (kurzwellige Grenze etwa 320 mμ) auch die Gruppe bei 15658 cm^{-1} kräftig zu erregen. Ob auch eine den Absorptionslinien bei 20700 cm^{-1} entsprechende Emission in diesem Phos-

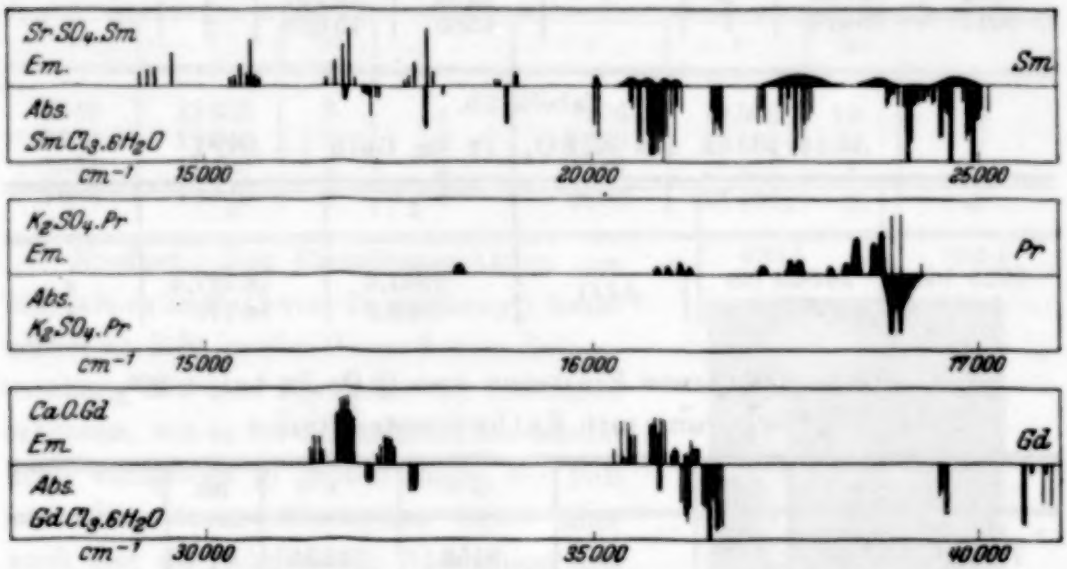


Fig. 4. Beispiele für den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption.

phor existiert, konnte nicht festgestellt werden, da er durch Kathodenstrahlen schnell verfärbt und zerstört wird, während bei Lichterregung das erregende Licht die eventuell auftretende Phosphoreszenz überstrahlte. Eine Emission in diesem Gebiet ist jedoch in anderen Grundmaterialien sehr stark beobachtet. Anders steht es mit den noch weiter nach kurzen Wellen liegenden Absorptionsgebieten. Eine entsprechende Emission ist bisher nicht festgestellt. Vielleicht ließen sich Spuren einer solchen durch eine so starke Überbelichtung, wie wir sie beim Sm angewendet haben, auch hier finden. Auch im Ultrarot ist Absorption beobachtet[1]), und zwar wird eine starke Absorptionsbande bei 10182 Å angegeben. Bis zu der von uns untersuchten Grenze bei 9200 Å konnten wir eine Emission von mittlerer Intensität feststellen, also ebenfalls auf der kürzerwelligen Seite der Absorptionslinien gelegen (Tabelle 3).

---

[1]) R. Freymann u. S. Takvorian, l. c.

Tabelle 2a.

Emission des $K_2SO_4 \cdot Pr$ im Gelb bei — 180°. Lichterregung.

λ	ν	Int		λ	ν	Int.	
5933	16851	1	*d*	6045	16538	3	*d*
5951,2	16798,8	10	*s*	6055	16511	3	*d*
5959,5	16775,2	10	*s*	6080	16443	2	*dd*
5970	16746	7	*d*	6151	16254	1	
5976	16729	5		6159	16232	2	
5992	16684	6	*d*	6170,5	16199	1	
6002	16656	2	*d*	6184	16167	1	
6017	16616	1		6385	15658	2	

Tabelle 2b.

Absorption des $K_2SO_4 \cdot Pr$ im Gelb (— 180°).

λ	ν		λ	ν	
5935 bis 5960	16845 bis 16774	*dd*[1]	5951,6 5959,2	16797,5 16776	*s* *s*

Tabelle 3. Ultrarote Emission von $CaO \cdot Pr$ bei + 20°. Erregung mit Kathodenstrahlen.

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
7413	13486	1		8158	12255	1	
7464	13393	2		8225	12154	3	
7516	13302	2		8278	12077	2	
7561	13222	2		8358	11961	1	
7600	13155	1		8437	11849	4	
7695	12991	1		8583	11648	3	[2]
				8662	11542	1	
				8740	11438	2	

Interessant ist auch das Verhalten der Emission bei etwa 19000 cm^{-1}. Während sie z. B. beim Praseodymglas, wie Pringsheim und Schlivitch (l. c.) beobachtet haben, recht merklich auftritt, fehlt sie in den Sulfaten so gut wie ganz. In CaO scheint sie stark von den Präparationsbedingungen abzuhängen, denn sie wird von Fagerberg[3] nur als schwach, von Ebert (l. c.) als stark angegeben. Es läßt sich auch keine Zuordnung zu einem bekannten Termübergang finden. Dieser Gruppe entspricht auch keine Absorption.

[1] Verwaschene Bande, darin zwei scharfe Linien.

[2] Dublett.

[3] S. Fagerberg, Nov. act. reg. soc. scient. Upsaliensis, Ser. IV, Nr. 6, 1931.

Tabelle 4a. Ultrarote Emission von $K_2SO_4 \cdot Nd$ (— 180°). Lichterregung.

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
8645	11564	2	*d*	8779	11387	3	*d*
8683	11513	4	*s*	8858	11286	2	*d*
8707	11482	6	*s*	8925	11201	3	*d* [2])
8736	11444	2	*s* [1])	8990	11120	4	*d*
8747	11429	3	*s*				

Tabelle 4b. Ultrarote Absorption von $K_2SO_4 \cdot Nd$ (— 180°).

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
7349	13603	3	*s*	7996	12502	10	*b*
7908	12642	2	*s*	8023	12460	8	*s*
7934	12600	2	*s*	8647	11562	8	*b*
7954	12569	2	*s*	8696	11496	8	*b*

Neodym. Das Emissionsspektrum des Nd, wie es in CaO von Fagerberg[3]) beobachtet ist, läßt im Sichtbaren keinen Zusammenhang mit dem Spektrum der Lösungen erkennen, wie es bei den anderen Elementen doch wenigstens in großen Zügen der Fall ist. Die starke Absorption bietet aber auch hier die Möglichkeit, Absorption und Emission am gleichen Präparat zu beobachten. In Tabelle 4a und b sind die an $K_2SO_4 \cdot Nd$ gefundenen Werte wiedergegeben. Wie auch Fig. 5 zeigt, stimmen Emission und Absorption in dem ultraroten Gebiet bei 11560 und 11500 cm^{-1} gut überein. Die den Absorptionslinien bei 13603 und 12500 cm^{-1} entsprechende Emission scheint bei der bei diesem Phosphor angewendeten Lichterregung nicht aufzutreten. $CaO \cdot Nd$ und $CaSO_4 \cdot Nd$ aber geben bei Erregung mit Kathodenstrahlen auch diese Emission (vgl. Fig. 5 und Tabelle 5). Uns stand ferner eine Probe

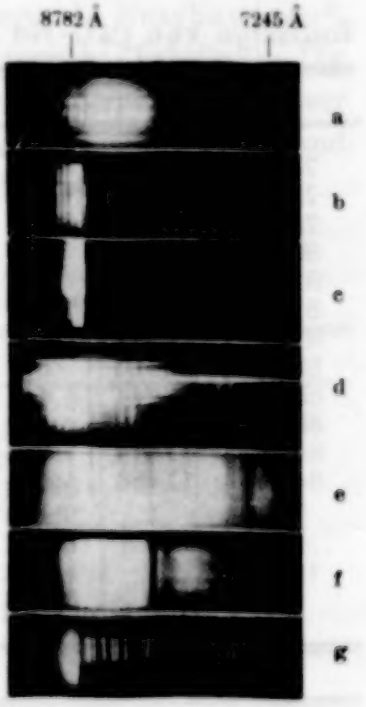


Fig. 5. Absorptions- und Emissionsspektren des Neodyms im langwelligen Gebiet. a) Absorption von $K_2SO_4 \cdot Nd$ (— 180°). b) Desgleichen Emission. c) $CaSO_4 \cdot Nd$; Emission bei + 20°. e) und f) Absorption von Nd-Glas (— 180°). g) Desgleichen Emission. Es sind b) und g) mit Licht erregt, c) und d) mit Kathodenstrahlen.

[1]) Dublett.
[2]) Nach Rot verwaschen.
[3]) S. Fagerberg, Nov. act. reg. soc. scient. Upsaliensis, Ser. IV, Nr. 6, 1931.

von Nd-Glas zur Verfügung, das wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Weidert verdanken. Wir konnten im Gegensatz zu dem Befund von Pringsheim und Schlivitch (l. c.) nur *eine* Emissionsbande und zwar im Ultrarot feststellen. Sie fällt vollkommen mit der entsprechenden Absorptionsbande und den Emissionsbanden in CaO und K_2SO_4 zusammen, ist also sicher vom Nd emittiert (Fig. 5, Tabelle 5). Eine kürzerwellige Emission zwischen 6350 bis etwa 5600 Å ist nicht beobachtet, so daß die schon von Pringsheim ausgesprochene Vermutung, daß es sich in dieser Gegend um eine durch Reabsorption veränderte kontinuierliche Bande (die wohl einem anderen Element zuzuschreiben ist) handelt, sehr wahrscheinlich wird. Es stimmen also, wie unsere Aufnahme zeigt, ebenso wie beim Pr auch bei Nd Absorption und Emission in der Lage der Hauptlinie überein.

Tabelle 5.

Emission von CaO·Nd bei +20°. Erregung mit Kathodenstrahlen.

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
7491	13346	2		8518	11736	3	
7570	13206	2		8548	11695	2	
7944	12584	2	*d*	8783	11382	3	*d*
8013	12477	2	*d*	8850	11296	10	
8105	12334	2		8929	11196	10	
8136	12288	3		9021	11082	6	
8187	12211	1		9117	10965	2	
8219	12163	5		9189	10880	2	
8301	12044	4		9291	10760	4	
8395	11909	1	*d*	9334	10711	4	
8419	11874	2	*d*	9381	10657	3	
8482	11786	2		9423	10609	3	

Tabelle 6.

Absorption und Emission von Neodymglas (— 180°).

λ	ν	Bemerkung
	I. Absorption	
7356 — 7393	13591 — 13522	starke Bande
7433	13450	Schatten
7495	13338	Bande
7940 — 8014	12591 — 12475	schwache Bande
8053 — 8101	12415 — 12340	starke Bande
8638 — 8698	11574 — 11494	schwache Bande
8765 — 8830	11406 — 11322	starke Bande
	II. Emission	
8772 — 8874	11396 — 11266	starke Bande

Gadolinium. Hier ist der Zusammenhang zwischen Emission und Absorption ganz eindeutig sofort feststellbar. Dies entspricht durchaus der Erwartung, da der Term des Grundzustandes wegen der symmetrischen Stellung des Gd unter den Seltenen Erden einfach ist. Genauer bekannt sind allerdings nur das Emissionsspektrum in CaO[1]) und das Absorptionsspektrum in $GdCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und dem entsprechenden Bromid[2]) Wie Fig. 4 zeigt, erkennt man aber sehr deutlich, daß den Emissionsgruppen bei 31750, 32350 und 35850 cm^{-1} die Absorptionsgruppen bei 32100, 32700 und 36200 cm^{-1} entsprechen. Die Verschiebung zwischen CaO und den wasserhaltigen Salzen beträgt also hier etwa 350 cm^{-1} gegen etwa 250 cm^{-1} bei Pr und 300 cm^{-1} bei Sm.

Dysprosium. Den Emissionsgruppen bei 20850 und 22000 cm^{-1} im CaO entspricht in Lösungen Absorption bei 21050 und 22150 cm^{-1}. Wie wir feststellen konnten, tritt auch im langwelligen Gebiet bei 13092 cm^{-1} eine starke Emissionsgruppe auf, die der von Lecoq de Boisbaudran[3]) beobachteten Absorptionsbande bei 13215 cm^{-1} entspricht (Tabelle 7). Die Verschiebung zwischen Emission in CaO und der Absorption in Lösung beträgt hier also rund 200 cm^{-1}. Den Emissionsgebieten bei 14800 und 17100 cm^{-1} entsprechen, wie es scheint, keine Absorptionen.

Tabelle 7.

Ultrarote Emission des $CaO \cdot Dy$; $+20^0$ Kathodenstrahlen.

λ	ν	Int.		λ	ν	Int.	
7561	13222	1		8394	11910	3	
7575	13197	2		8426	11864	2	
7608	13140	2		8454	11826	2	
7624	13113	4		8589	11640	2	
7636	13092	5		8605	11618	3	
7641	13084	0	[4])	8630	11584	2	
7661	13050	3	*d*[5])	8651	11556	3	
7839	12753	0	*d*	8682	11515	2	
7887	12676	1	*d*	8697	11495	2	
8369	11945	2		8742	11436	2	*d*

Erbium. Hier ist der Zusammenhang sehr deutlich, da fast jeder Emissionsgruppe (in CaO nach Fagerberg) eine Absorptionsgruppe

[1]) S. Fagerberg, l. c.

[2]) S. Freed u. F. H. Spedding, Phys. Rev. **34**, 945, 1929; Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 3747, 1930.

[3]) C. R. **102**, 1003, 1005, 1886.

[4]) Trabant.

[5]) 20 cm^{-1} breit.

in Lösung entspricht. Das vorhandene Material ist hier jedoch noch sehr spärlich[1]).

Terbium. Auch im Terbium nimmt, ähnlich wie im Sm, die prächtige Phosphoreszenz ihren Ausgangspunkt von einer im kurzwelligen Teil gelegenen Absorption, die einer Hauptlinie der Phosphoreszenz wieder zugeordnet werden kann. Tabelle 8 gibt das Absorptionsspektrum des Terbiumsulfats bis zu der bei 4700 Å liegenden Grenze unserer Untersuchung.

Tabelle 8.

Absorption des $Tb_2(SO_4)_3 + aq$; Zimmertemperatur.

λ	ν		λ	ν	
4841	20652	stark	4885	20466	*d*
4854	20594	stark	4902	20393	*dd*
4860	20571	sehr stark	4912	20351	*dd*
4872	20519	*d*	4937	20248	*dd*

Zusammenfassung. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, bestehen trotz aller Verschiedenheit im einzelnen zwischen Phosphoreszenzemission und der Absorption der Seltenen Erdionen viele gemeinsame Züge. So nehmen fast alle im Sichtbaren gelegenen sehr starken Hauptemissionen ihren Ausgangspunkt von einer nicht sehr starken Absorptionsgruppe und erstrecken sich von dort an — unter Koinzidenz ihrer Hauptlinien mit den entsprechenden Absorptionslinien — im wesentlichen nach längeren Wellen. Bei Hinüberreichen nach kürzeren Wellen ist starker Temperatureinfluß, also wesentliches Mitwirken der Wärmeenergie bei der Besetzung der entsprechenden Termzustände, merklich. Der ultraroten Absorption scheint in allen untersuchten Fällen eine meist sogar recht starke Emission zu entsprechen. Hingegen ist das Auftreten einer der kurzwelligen Absorption entsprechenden Emission nicht oder nur spurenweise beobachtet, trotzdem die Energie der Erregung (z. B. Kathodenstrahlen von 10000 Volt) bei weitem dem erforderlichen Quantenäquivalent entspricht.

Da die im Laufe der vorliegenden Untersuchung aufgefundene Fluoreszenz der reinen Seltenen Erdsalze[2]) eine wesentliche Erweiterung des Materials und vor allem eine sehr viel schärfere Zuordnung gestattet, soll die

---

[1]) Ein Vergleich der Emissions- und Absorptionsspektren findet sich in R. Tomaschek, Phys. ZS. **33**, 883, 1932, Tafel VIII.

[2]) R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Nature 1933. Phys. ZS. 1933 im Druck.

atomtheoretische Analyse erst im Anschluß an die Diskussion des letzterwähnten Materials im zweiten Teil der Arbeit vorgenommen werden.

Die vorliegende Untersuchung ist wesentlich durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt worden, sowohl durch Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (O. Deutschbein), als auch durch Zurverfügungstellung eines großen Steinheilschen Spektrographen. Wir möchten hierfür auch an dieser Stelle unserem Dank Ausdruck geben. Ebenso haben wir Herrn Geheimrat E. Grüneisen für fördernde Unterstützung zu danken.

Marburg a. d. Lahn, Physikal. Institut d. Universität, 14. Februar 1933.

Zur Anwendung der Methode der Phasenintegrale auf das Wasserstoffmolekülion.

Von **E. M. van Engers** und **H. A. Kramers** in Utrecht.

(Eingegangen am 27. Dezember 1932.)

Es wird angegeben, wie man in dem Falle des H_2^+ die angenäherte Bestimmung der stationären Zustände mittels der verfeinerten Methode der Phasenintegrale (BWK-Verfahren) durchführen kann. Für den Normalzustand sind die Ergebnisse in befriedigender Übereinstimmung mit den genauen Resultaten von Burrau[1]) und Teller[2]).

§ 1. In der älteren Quantentheorie haben Niessen[3]) und Pauli[4]) mittels der Methode der Phasenintegrale die möglichen stationären Zustände des H_2^+-Ions untersucht. Ihre Resultate sind bekanntlich sehr verschieden von den Ergebnissen der Wellenmechanik.

Brillouin[5]), Wentzel[6]) und Kramers[7]) haben gezeigt, wie die Lösung der klassischen Hamilton-Jacobischen Gleichung als erster Schritt bei einer angenäherten Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung aufzufassen ist; im besonderen hat Kramers gezeigt, wie sich hieraus eine sozusagen verfeinerte Methode der Phasenintegrale zur angenäherten Bestimmung der stationären Zustände ergibt.

Die Schrödingersche Gleichung des Wasserstoffmolekülions lautet, wenn die Bewegung der Kerne vernachlässigt wird:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right)\psi = 0, \qquad (1)$$

wo r_{12} der Abstand der Kerne und r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons von den Kernen bedeuten sollen.

---

[1]) Ø. Burrau, Kgl. Danske Vid. Selskab. Medd. **7**, Nr. 14, 1927.

[2]) E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930. Siehe auch A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 617, 635, 1928.

[3]) K. F. Niessen, Dissertation Utrecht; Ann. d. Phys. **70**, 129, 1923; ZS. f. Phys. **43**, 694, 1927.

[4]) W. Pauli, Jr., Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922.

[5]) L. Brillouin, C. R. **183**, 24, 1926.

[6]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

[7]) H. A. Kramers, ebenda **39**, 828, 1926.

Die Gleichung läßt sich unter Anwendung von elliptischen Koordinaten ξ, η, φ separieren[1]):

$$(\xi^2-1)\cdot\frac{d^2\Xi}{d\xi^2}+2\xi\cdot\frac{d\Xi}{d\xi}+\left(A+2\varrho\xi-\frac{\lambda^2}{\xi^2-1}-\gamma\xi^2\right)\Xi=0, \quad (2)$$

$$(\eta^2-1)\cdot\frac{d^2H}{d\eta^2}+2\eta\cdot\frac{dH}{d\eta}+\left(A-\frac{\lambda^2}{\eta^2-1}-\gamma\eta^2\right)H=0, \quad (3)$$

wobei

$$\xi=\frac{r_1+r_2}{r_{12}},\quad \eta=\frac{r_1-r_2}{r_{12}},\quad \varphi=\text{Azimut}$$

gesetzt ist und

$$\psi=\Xi(\xi)\cdot H(\eta)\cdot\Phi(\varphi)$$

bedeutet. Es sind die Abkürzungen

$$\frac{4\pi^2 m r_{12} e^2}{h^2}=\varrho \quad \text{und} \quad \frac{2\pi^2 m r_{12}^2}{h^2}\left(E-\frac{e^2}{r_{12}}\right)=-\gamma$$

eingeführt worden; A ist die Separationskonstante.

Die Weise, in der ψ vom Azimutalwinkel φ abhängt, wird von der Funktion

$$\Phi(\varphi)=e^{i\lambda\varphi}, \qquad \lambda=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

beschrieben.

Der Wertbereich der Variablen ξ geht von $+1$ bis $+\infty$, der Bereich der Variablen η von -1 bis $+1$.

Für die Gleichung (3) haben wir als Randbedingung zu fordern: die Lösung verhalte sich wie $(1\mp\eta)^{\lambda/2}$ bei $\eta=\pm1$; für (2): die Lösung verhalte sich wie $(\xi-1)^{\lambda/2}$ bei $\xi=1$ und soll für $\xi\to\infty$ endlich bleiben.

Die Anwendung des Brillouin-Wentzelschen Verfahrens zur approximativen Lösung von (2) und (3) (Lösung der zugehörigen Riccatischen Gleichung mittels Potenzreihenentwicklung) ist nicht eindeutig vorgeschrieben[2]). Dazu kommt, daß dieses Verfahren prinzipiell nicht konvergiert und daß in verschiedenen Bereichen der Variablen verschiedene analytische Ausdrücke einen und denselben Zweig der strengen Lösung der vorgelegten Differentialgleichung approximieren (Stokessches Phänomen; vgl. die auf S. 331 zitierte Zwaansche Dissertation). Mit diesem Umstand hängt zusammen, daß die ursprüngliche Wentzelsche Quantisierungsvorschrift mittels eines komplexen Integrals in vielen Fällen nicht gestattet ist. C. Y. Chao[3]) hat für den Grundzustand diese Vorschrift

[1]) E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930.

[2]) Man bedenke z. B., daß eine formale Entwicklung nach Potenzen von h überhaupt nur für den speziellen Wert $\lambda=0$ korrespondenzmäßig sinnvoll wäre.

[3]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 558, 1929.

zur Diskussion von (2) herangezogen, während er sich auf die Burrausche Lösung von (3) stützt. M. Willstätter[1]) hat sie, gleichfalls für den Grundzustand, auch auf (3) anzuwenden versucht und ist dabei auf Schwierigkeiten gestoßen, die eben in der prinzipiellen Unzulänglichkeit der Methode ihren Ursprung haben.

In diesem Artikel wollen wir nicht untersuchen, wie man allgemein zu verfahren hätte, um voraussichtlich die genauesten numerischen Resultate mittels der BWK-Methode zu erzielen. Für die höheren angeregten Zustände des Ions könnte eine solche Untersuchung ihren Nutzen haben. Für die niedrigeren Zustände, besonders für den Grundzustand, sind die Methoden von Teller und von Burrau sicherlich viel einfacher und genauer. Der Zweck des folgenden ist vielmehr, eine spezielle Form der Brillouin-Wentzelschen Lösung zu untersuchen; diese Form ist deshalb interessant, weil man bei ihrer Anwendung zur Bestimmung der angenäherten Eigenfunktionen auf eine eigentümliche Schwierigkeit stößt (Divergenz des Phasenintegrals), von der sich aber herausstellt, daß sie der Durchführbarkeit des BWK-Verfahrens nicht im Wege steht.

§ 2. Es werden die Differentialgleichungen auf die einfache Form

$$\chi'' + y\,\chi = 0$$

gebracht, indem wir setzen:

$$\Xi(\xi) = \frac{\chi(\xi)}{\sqrt{\xi^2-1}} \quad \text{und} \quad H(\eta) = \frac{\zeta(\eta)}{\sqrt{1-\eta^2}}.$$

Für die Funktionen $\chi(\xi)$ und $\zeta(\eta)$ ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{d^2\chi}{d\xi^2} + \left\{\frac{1-\lambda^2+(A+2\varrho\,\xi-\lambda\,\xi^2)(\xi^2-1)}{(\xi^2-1)^2}\right\}\chi = 0, \tag{4}$$

$$\frac{d^2\zeta}{d\eta^2} + \left\{\frac{1-\lambda^2+(A-\gamma\,\eta^2)(\eta^2-1)}{(\eta^2-1)^2}\right\}\zeta = 0. \tag{5}$$

Die Randbedingung für (5) lautet jetzt: $\zeta(\eta)$ gehe nach Null wie $(1 \mp \eta)^{\frac{\lambda+1}{2}}$ bei $\eta = \pm 1$; für (4): $\chi(\xi)$ gehe nach Null wie $(\xi-1)^{\frac{\lambda+1}{2}}$ bei $\xi = 1$ und bleibe endlich, wenn $\xi \to \infty$.

Allgemein lautet die reelle BWK-Lösung in zweiter Näherung für die Differentialgleichung

$$\chi'' + y\chi = 0$$

für Gebiete, wo y positiv ist:

$$\chi = b\,|y^{-1/4}| \cdot \cos\left\{\int_{r_0} \sqrt{y}\,dr + \beta\right\} \tag{6}$$

[1]) M. Willstätter, Ann. d. Phys. **10**, 873, 1931.

wo b und β willkürliche reelle Konstanten sind und r für die unabhängige Variable steht. Für Gebiete, wo y negativ ist, ist sie eine lineare Kombination der beiden Lösungen:

$$\chi = c\,|y^{-1/4}| \exp\{\pm \int_{r_0} \sqrt{-y}\,\mathrm{d}r\}. \tag{7}$$

Das Problem ist zu bestimmen, welche Werte von b und β und welche lineare Kombinationen jeweils zu nehmen sind, damit diese Funktion die Eigenfunktionen darstellt. Kramers und Zwaan[1]) haben untersucht, wie man an einer Stelle $y = 0$ zu verfahren hat; das Verhalten von y bei $\eta = \pm 1$ in (5) bringt die Notwendigkeit weiterer Betrachtungen mit sich.

Wir wollen uns im folgenden nur auf solche stationären Zustände beschränken, die dem Wert $\lambda = 0$ der Azimutalquantenzahl entsprechen.

Wir fangen mit der Betrachtung der Differentialgleichung (5) an. Die Punkte $\eta = +1$ und $\eta = -1$ sind außerwesentlich singuläre Stellen. Die Funktion $y(\eta)$ hat an diesen Stellen Pole zweiter Ordnung, und es divergieren die Integrale

$$\int_{-1}^{\eta} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta, \qquad \int_{\eta}^{1} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta. \tag{8}$$

Für kleines $1 + \eta$ und auch für kleines $1 - \eta$ ist y positiv, so daß die Wellenfunktion hier durch die cos-Formel (6) annähernd dargestellt wird; wegen der Divergenz der Integrale oszilliert die BWK-Lösung in der unmittelbaren Umgebung von $\eta = \pm 1$ unendlich oft, und sie unterscheidet sich dort stark von der genauen Lösung der Differentialgleichung. Trotzdem wird sie für etwas größere Werte von $1 - |\eta|$ die Differentialgleichung angenähert lösen und die Frage erhebt sich, wie die untere Grenze und die Phasenkonstante in der Formel:

$$\zeta(\eta) = |y^{-1/4}| \cdot \cos\{\int_{\eta_0} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta + \beta\} \tag{9}$$

zu wählen sind, damit die Lösung einem stationären Zustand entspricht.

Wir setzen $1 + \eta = x$ und bekommen für kleine Werte von x unter Einführung der Bezeichnung

$$B = \frac{1 + 2(\gamma - A)}{4}, \tag{10}$$

die Entwicklung

$$y(x) = \frac{1}{4x^2} + \frac{B}{x} + \cdots \tag{11}$$

---

[1]) A. Zwaan, Dissertation Utrecht, Arch. Néerl. 1929; Kap. III, § 2.

Im Hinblick auf die Anwendungen wollen wir im folgenden B stets positiv wählen. Aus (11) entnehmen wir zunächst, daß der Ausdruck

$$\int_a^x \sqrt{y}\,\mathrm{d}x + \tfrac{1}{2}\lg\alpha$$

für $\alpha \to 0$ endlich bleibt, und wir können die Lösung (9) daher in der Form

$$\zeta_{\mathrm{BWK}} = |y^{-1/4}| \cdot \cos\left\{\int_{-1+a}^{\eta} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta + \tfrac{1}{2}\lg\alpha + \delta(\alpha)\right\} \tag{12}$$

schreiben, wo die Phasenkonstante $\delta(\alpha)$ für $\alpha \to 0$ einem endlichen Wert $\delta(0)$ zustrebt, dessen Betrag wir jetzt folgendermaßen bestimmen werden. In dem Gebiet, wo y durch (11) annähernd dargestellt wird, findet man

$$\int_{-1+a}^{\eta} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta = \int_a^x \sqrt{\frac{1}{4x^2} + \frac{B}{x}}\,\mathrm{d}x$$

$$= \left|\sqrt{1+4Bx} - \lg\left(1+\sqrt{1+4Bx}\right) + \tfrac{1}{2}\lg x\right|_a^x,$$

$$\lim_{a\to 0}\left(\int_{-1+a}^{\eta} \sqrt{y}\,\mathrm{d}\eta + \tfrac{1}{2}\lg\alpha\right)$$

$$= \sqrt{1+4Bx} - \lg\left(1+\sqrt{1+4Bx}\right) + \tfrac{1}{2}\lg x - 1 + \lg 2 = f(x)$$

und (12) erhält die Form

$$\zeta_{\mathrm{BWK}} = |y^{-1/4}| \cdot \cos\{f(1+\eta) + \delta(0)\}, \tag{13}$$

wo

$$f(x) - \left[\sqrt{4Bx} - 1 - \tfrac{1}{2}\lg B\right]$$

für große x-Werte nach Null geht.

Nun hat die Differentialgleichung für $\zeta(\eta)$:

$$\zeta'' + \left(\frac{1}{4x^2} + \frac{B}{x}\right)\zeta = 0$$

eine Lösung, die sich bei $x \to 0$ wie $\sqrt{x}$ benimmt und die eine bekannte Funktion darstellt, nämlich:

$$\zeta(x) = \text{konst.}\,\sqrt{x} \cdot J_0\left(\sqrt{4Bx}\right). \tag{14}$$

Dieser Besselschen Funktion soll sich die BWK-Lösung (13) in einiger Entfernung von $x = 0$ anschließen.

Asymptotisch lassen sich die beiden Lösungen für große Werte von x schreiben:

$$\zeta(x) = \text{konst.}\; x^{1/4} \cdot R\left\{e^{i\left(\sqrt{4Bx} - \frac{\pi}{4}\right)}\right\}^{1}),$$

$$\zeta_{\mathrm{BWK}}(x) = \text{konst.}\; x^{1/4} \cdot R\left\{e^{i\left(\sqrt{4Bx} - 1 - \frac{1}{2}\lg B + \delta(0)\right)}\right\}.$$

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln S. 98.

Der Anschluß ist also gesichert, wenn für die Konstante δ der Wert

$$\delta(0) = -\frac{\pi}{4} + 1 + \frac{1}{2}\lg B \tag{15}$$

gewählt wird.

In der Nähe von $\eta = +1$ gelten offenbar ähnliche Formeln. Die BWK-Lösung, die sich derjenigen strengen Lösung der vorgelegten Differentialgleichung anschließt, welche sich bei kleinem $1-\eta$ wie $\sqrt{1-\eta}$ verhält, hat die Form:

$$\zeta_{\text{BWK}} = b' \cdot |y^{-1/4}| \cdot \cos\left\{\int_{\eta}^{1-a} \sqrt{y}\, \mathrm{d}\eta + \tfrac{1}{2}\lg\alpha + \delta'(\alpha)\right\}, \tag{16}$$

wo

$$\delta'(0) = -\frac{\pi}{4} + 1 + \tfrac{1}{2}\lg B + n\pi. \tag{17}$$

Betrachten wir jetzt die Differentialgleichung (4), so haben wir in $\xi = +1$ wiederum eine außerwesentlich singuläre Stelle, wo die Funktion $y(\xi)$ einen Pol zweiter Ordnung hat.

Liegt $\xi - 1$ nahe an Null, so ist y positiv, und die BWK-Lösung hat wiederum die cos-Form (6). Mit der Bezeichnung $\xi - 1 = x$ wird für $y(\xi)$ die zu (11) analoge Entwicklung

$$\left.\begin{aligned} y(x) &= \frac{1}{4x^2} + \frac{B'}{x} + D' + \cdots, \\ B' &= \frac{2(A - \gamma + 2\varrho) - 1}{4}, \quad D' = \frac{\frac{5}{4} - 3\gamma - A + 2\varrho}{4} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

erhalten. Hieraus sehen wir, daß, wenn B' positiv ist, genau dieselben Überlegungen gelten, welche sich auf die η-Koordinate bezogen.

Schließlich hat $y(\xi)$ eine Nullstelle für einen bestimmten Wert von ξ; in der unmittelbaren Umgebung dieser Nullstelle verliert die Formel (6) ihre Gültigkeit, aber Kramers (l. c.) hat gezeigt, daß die Phase an dieser klassischen Umkehrstelle den Wert $+\pi/4 + n\pi$ (n ganzzahlig) bekommt.

Um nun die Beziehung aufzufinden, der A und γ zu genügen haben, damit die Lösung von (5) einem stationären Zustand entspricht, haben wir nicht nur (15) und (17) zu benutzen, sondern überdies noch das Verhalten von $y(\eta)$ zwischen $\eta = -1$ und $\eta = +1$ zu untersuchen. Ist $y(\eta)$ überall positiv und so groß, daß die BWK-Lösung die Differentialgleichung angenähert löst, so gilt z. B.

$$\lim_{a \to 0}\left\{\int_{-1+a}^{1-a} \sqrt{y}\, \mathrm{d}\eta + \log\alpha\right\} = \frac{\pi}{2} - 2 - \log B + n\pi. \tag{19}$$

Hat $y(\eta)$ Nullstellen, so hat man in derselben Weise zu verfahren wie Kramers und Ittmann[1]) bei einem analogen Problem vorgegangen sind. Ist in der Nähe des Minimums der $y(\eta)$-Funktion, bei $\eta = 0$, das Verhältnis y^2/y'' nicht groß gegen 1; so müssen außerdem die feineren Betrachtungen angestellt werden von der Art wie sie von Kramers und Ittmann auf S. 225 ihres eben zitierten Artikels durchgeführt wurden.

§ 3. Die Formeln mögen jetzt auf den Normalzustand des H_2^+-Ions angewandt werden, wofür die Konstanten γ, A und ϱ von Burrau und von Teller (l. c.) zu

$$\gamma = 2{,}204; \quad A = 0{,}810; \quad \varrho = 2{,}0$$

errechnet worden sind. Wir begnügen uns damit zu zeigen, daß diese Werte in naher Übereinstimmung sind mit dem, was sich aus dem oben geschilderten angenäherten Verfahren ergeben würde.

Mit diesen Werten von γ und A ist $y(\eta)$ überall positiv, die BWK-Lösung hat also die cos-Form (6). Die Lösung $\zeta(\eta)$ ist im Gebiet $-1 < \eta < +1$ überall positiv; sie ist eine symmetrische Funktion von η und hat ein Maximum bei $\eta = 0$.

Zunächst möchte man hieraus schließen, daß, wenn $\zeta(\eta)$ durch

$$\zeta_{\mathrm{BWK}}(\eta) = y^{-1/4} \cdot \cos\left\{\int_0^\eta \sqrt{y}\, \mathrm{d}\eta + \beta'\right\} \tag{20}$$

dargestellt wird, die Konstante β' gleich Null gewählt werden darf. Es zeigt sich aber, daß y^2/y'' im Punkte $\eta = 0$ verglichen mit 1 nicht groß ist, so daß (20) in der unmittelbaren Nähe von $\eta = 0$ keine Gültigkeit hat und β' genauer mittels des von Kramers und Ittmann l. c. S. 226 benutzten Verfahrens bestimmt werden muß.

In dem Gebiet, wo $-1 < \eta < 0$ und wo (20) noch angenähert gültig ist, wird sich für β' ein gewisser positiver Wert ergeben, während für $0 < \eta < 1$ β' den entgegengesetzten Wert annimmt.

In der Nähe von $\eta = 0$ heißt die Differentialgleichung

$$\zeta'' + \{(2 + \gamma - A)\,\eta^2 + (1 - A)\}\,\zeta = 0.$$

Mit den oben erwähnten Werten für γ und A lautet sie:

$$\zeta'' + \{3{,}394\,\eta^2 + 0{,}19\}\,\zeta = 0,$$

welche mittels der Substitution

$$\eta = x \cdot (3{,}394)^{-1/4}$$

in

$$\frac{\mathrm{d}^2\zeta}{\mathrm{d}x^2} + \{x^2 + \varepsilon\}\,\zeta = 0, \quad \varepsilon = \frac{0{,}19}{\sqrt{3{,}394}} = 0{,}103 \tag{21}$$

[1]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **58**, 217, 1929.

übergeht. Kramers und Ittmann haben bewiesen, daß für beliebiges (positives) ε, β' durch

$$\beta' = +\frac{\pi}{8} + \frac{\varepsilon}{4}\lg\frac{4e}{\varepsilon} - \arg\Gamma^{-1}\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{4}\right)$$

darzustellen ist. In unserem Fall ist ε so klein, daß sich hierfür schreiben läßt:

$$\beta' = +\frac{\pi}{8} + \frac{\varepsilon}{4}\left[\lg\frac{4e}{\varepsilon} - 3\cdot\lg 2 - \eta - \frac{\pi}{2}\right]$$

$$= +\frac{\pi}{8} + \frac{\varepsilon}{4}\left(\lg\frac{e}{2\varepsilon} - \eta - \frac{\pi}{2}\right). \qquad (\eta = 0{,}5771\ldots).$$

Mit dem obigen Wert von ε [vgl. (21)] ergibt diese Formel

$$\beta' = +0{,}4031.$$

Da aus (12) folgt, daß das Argument des cos-Ausdrucks in (20) auch in der Form

$$\lim_{\alpha\to 0}\left[\int_{-1+\alpha}^{\eta}\sqrt{y}\,d\eta + \frac{1}{2}\lg\alpha\right] - \frac{\pi}{4} + 1 + \frac{1}{2}\lg B$$

geschrieben werden kann, muß also die Bedingung

$$\lim_{\alpha\to 0}\left[\int_{-1+\alpha}^{0}\sqrt{y}\,d\eta + \frac{1}{2}\lg\alpha\right] - \frac{\pi}{4} + 1 + \frac{1}{2}\lg B = \beta' \qquad (22)$$

befriedigt sein, damit die gegebenen Werte annäherungsweise einem stationären Zustand entsprechen.

Mit den gegebenen Werten von γ und A findet man für B nach Formel (10) den Wert 0,947. Die graphische Auswertung des Limesausdrucks in (22) ergab den Wert 0,243, so daß wir für das linke Glied in (22) erhalten:

$$0{,}243 - \frac{\pi}{4} + 1 + \frac{1}{2}\lg 0{,}947 = 0{,}431.$$

Dieser Wert ist von $\beta' = 0{,}403$ nur um 0,028 verschieden, einem Phasenwinkel von $1^{\circ}{,}0$ entsprechend.

Wir betrachten jetzt das Phasenintegral, das sich auf die ξ-Koordinate bezieht. Mit den Burrau-Tellerschen Werten von γ, A und ϱ ist $y(\xi)$ positiv, wenn $1 < \xi < 2{,}06\ldots$, und negativ, wenn $\xi > 2{,}06\ldots$ Die BWK-Lösung hat also in dem erstgenannten Gebiet die cos-Form (6) und in dem letztgenannten die exponentiell abklingende Form (7).

Im Grundzustand ist $\chi(\xi)$ in dem ganzen Gebiet $1 < \xi < \infty$ positiv und hat für $\xi = 2{,}06\ldots$ einen Wendepunkt. Nach Kramers soll die

Phase des cos-Ausdrucks in diesem Punkte den Wert $+\pi/4$ haben. Wir entnehmen hieraus, daß sich die Quantenbedingung für die Koordinate ξ für den Normalzustand schreiben läßt wie:

$$\lim_{\alpha \to 0} \left[\int_{1+\alpha}^{2{,}06\ldots} \sqrt{y}\, d\xi + \frac{1}{2} \lg \alpha \right] - \frac{\pi}{4} + 1 + \frac{1}{2} \lg B' = \frac{\pi}{4} .$$

Da die graphische Bestimmung des Limesausdrucks den Wert 0,466 liefert und B' nach Formel (18) den Wert 1,055 hat, wird das linke Glied gleich 0,708, während das rechte Glied gleich 0,785 ist. Der Unterschied beträgt 0,077 (einem Phasenwinkel von $4^0{,}4$ entsprechend) und ist also größer als der Fehler bei der η-Koordinate. Durch geeignete Abänderung der Werte von A und γ kann man erreichen, daß die Phasenintegrale genau die von unserem Verfahren verlangten Werte annehmen. Die Rechnung hat ergeben, daß dies zutrifft, wenn man (bei festgehaltenem $\varrho = 2{,}0$) $\gamma = 2{,}14$, $A = 0{,}814$ setzt, während die genauen Werte $\gamma = 2{,}204$, $A = 0{,}810$ sind. Der Unterschied in den Werten von γ entspricht einem Energieunterschied von 0,8 Volt. Bedenkt man, daß es sich um den Normalzustand handelt, wo das BWK-Verfahren voraussichtlich die größten Abweichungen von der strengen Lösung aufweist, so muß man die Übereinstimmung als befriedigend ansehen.

(Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien.)

Magnetismus und Kristallgitterstörungen.

Röntgenographische Untersuchungen an α-Eisen.

Von **F. Regler** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1933.)

In vorliegender Mitteilung soll gezeigt werden, welche kristallographischen Veränderungen ferromagnetische Körper im magnetischen Felde erleiden und wie diese Veränderungen mit Hilfe der röntgenographischen Feinstrukturuntersuchung nach den Methoden des Verfassers zahlenmäßig erfaßt werden können.

Untersuchungsmethoden. Bekanntlich sind die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Körper in hohem Maße von der metallurgischen Vorbehandlung derselben abhängig. Da die Methoden des Verfassers der Vermessung der radialen Interferenzliniendicke[1]) und der peripheren Interferenzpunktbreite[2]), beide mit ruhendem Film verwendet, für metallphysikalische Untersuchungen schon oftmals mit bestem Erfolg benutzt wurden, wurden sie auch zur Untersuchung über das Verhalten von Stählen in magnetischen Feldern herangezogen. Als Aufnahmeverfahren gelangte das Kegelreflexionsverfahren[3]) des Verfassers zur Anwendung. Die Blende wurde in das Innere des Kegels verlegt, so daß der fiktive Scheitel des Kegels mit dem Anfang der Blende zusammenfällt. Röntgenographische Aufnahmedaten:

Seemannsche Glühkathodenröntgenröhre aus Stahl (magnetisch unbeeinflußbar); Fokus extrem groß, die gesamte Blendenöffnung von Röntgenstrahlen erfüllt; Hochspannung 30 kV_{max} in Halbwellenschaltung bei 40 mA; verwendete Röntgenstrahlung, wo nicht besonders angegeben, FeK-Strahlung; Kegel gleichseitig, Seitenlänge 81 mm; Blendendurchmesser 2,1 mm, Blendenlänge 57 mm, Belichtungszeit 1 bis 2 Minuten.

Zum besseren Verständnis der magnetischen Untersuchungen seien die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen des Verfassers an statisch sowie dynamisch beanspruchten Metallen (Stahl und Eisen) auf Grund der oben angeführten Methoden kurz wiedergegeben.

---

[1]) F. Regler, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde III, S. 183—193, Leipzig 1933.

[2]) F. Regler, Phys. ZS. **33**, 435—438, 1932.

[3]) F. Regler, ZS. f. Phys. **74**, 547—564, 1932.

Die Größe der radialen Interferenzliniendicke ist ein Maß für die Größe der Schwankung des Netzebenenabstandes als Folge der Gitterdeformation. Bei Einhaltung der erwähnten Aufnahmebedingungen ist die radiale Begrenzung der Interferenzlinien stets scharf und daher eindeutig vermeßbar (Meßgenauigkeit $\pm$ 0,002 mm).

Zum Studium der Abhängigkeit der Gitterstörung von der Verformung eignet sich für α-Eisen besonders die an der (022)- und (112)-Ebene gebeugte Röntgenstrahlung.

Die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke erfolgt sowohl bei elastischer als auch bei bleibender Verformung. Für die (022)-Ebene des Eisens steht diese Zunahme mit der die Verformung bedingenden Kraft, bezogen auf die Flächeneinheit, im elastischen wie auch im plastischen Gebiet in einem linearen Zusammenhang. Der Neigungswinkel der beiden Geraden, die sich in der Streckgrenze schneiden, ist im elastischen Gebiet stets kleiner als im plastischen.

Für gleiche Materialien derselben chemischen Zusammensetzung erfolgt der Bruch immer bei demselben Wert der radialen Interferenzliniendicke, unabhängig davon, auf welche Weise der Bruch erfolgte. Für Materialien mit einer höheren Anfangsgitterstörung (Legieren, Vorrecken, Härten) nimmt der Neigungswinkel der Geraden, die den Zusammenhang der radialen Interferenzliniendicke mit der die Verformung bedingenden Kraft darstellt, mit zunehmender Anfangsgitterstörung im elastischen Gebiet stetig zu, um oberhalb eines bestimmten Wertes wieder abzunehmen, während der Neigungswinkel dieser Geraden im plastischen Gebiet mit zunehmender Anfangsgitterstörung ständig abnimmt.

Die periphere Interferenzpunktbreite nimmt sowohl im elastischen wie im plastischen Gebiet linear mit der Verformung zu, ohne daß an der Streckgrenze eine Änderung des Neigungswinkels erfolgt. Die Größe der Zunahme der peripheren Interferenzpunktbreite ist außer der Größe der Verformung noch eine Funktion der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit. Wird die Richtung der Verformung geändert, steht also ein Material abwechselnd unter Zug und Druck, so schwankt die periphere Interferenzpunktbreite zwischen zwei Werten und durchläuft zwischen den beiden Werten immer den Wert für das unbelastete Material.

Hingegen nimmt die radiale Interferenzliniendicke bei jeder Verformung, auch bei der Rückverformung des Materials in den Ausgangszustand, ständig zu. Bei Wechselbeanspruchung eines Materials erfolgt daher eine stete Zunahme der radialen Interferenzliniendicke bei unver-

ändertem Wert der peripheren Interferenzpunktbreite[1]). Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke der (022)-Ebene von α-Eisen von der Beanspruchung für einen Dauerbiegestab bei 10^7 Lastwechsel. An Stelle der Streckgrenze beim Kurvenzug für statische Verformung, der dem in Fig. 1 dargestellten für dynamische Verformung sehr ähnelt, tritt in Fig. 1 die Ermüdungsgrenze. Ein Unterschied besteht nur darin, daß bei kurzzeitiger statischer Verformung die Kristallgitterstörungen unterhalb der Streckgrenze nach Entfernung der Last wieder zurückgehen, während sie bei dynamischer Beanspruchung auch unterhalb der Ermüdungsgrenze irreversibel sind.

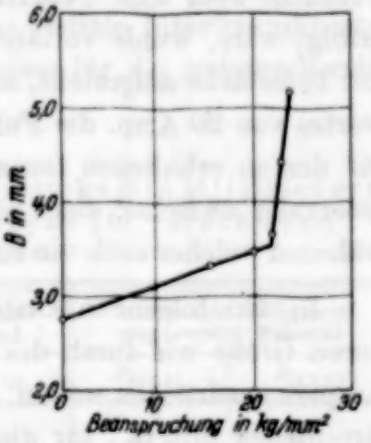


Fig. 1. Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der Wechselbeanspruchung bei 10^7 Lastwechsel.

Das Studium der (112)-Linie des α-Eisens führt zu ähnlichen Ergebnissen wie das der (022)-Linie, jedoch sind die aus der (112)-Linie gewonnenen Erkenntnisse weniger übersichtlich, da sich bei dieser der Einfluß der Divergenz der primären Röntgenstrahlung störend bemerkbar macht, während er sich bei Einhaltung der oben erwähnten Versuchsbedingungen für die (022)-Linie nicht auswirkt.

Verhalten ferromagnetischer Körper in magnetischen Feldern. Die Untersuchungen wurden vorläufig in der Form ausgeführt, daß die zu untersuchende, oberflächlich abgeätzte Eisen- bzw. Stahlprobe entweder in ein zylindrisches Solenoid als Eisenkern eingeführt wurde oder daß dem lamellierten Eisenkern eines Solenoids zu untersuchende dünne Plättchen aufgesetzt wurden. Das primäre Röntgenstrahlenbündel fiel mit der Achse des Solenoids immer zusammen. Für die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen besitzt nur die Feldstärke in der äußersten Oberfläche des zu untersuchenden Materials und diese wieder nur in einer kreisförmigen Fläche von 2,1 mm Durchmesser Bedeutung, weshalb auch die Angabe einer absoluten Feldstärke dieser Punkte in Gauß sehr erschwert ist und daher im Verlauf der weiteren Untersuchungen an Stelle der Angaben der Größe der Feldstärken nur die Werte für die das Solenoid durchfließenden Stromstärken in Ampere eingesetzt wurden. Die Erhöhung der Stromstärke im Solenoid erfolgte zwischen einzelnen Untersuchungen in Stufen

[1]) Näheres in F. Regler, Mitteilungen des Technischen Versuchsamtes XXI. Wien, J. Springer, 1932.

von je 2 Amp. von 0 bis 20 Amp. und wurde besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet, daß zwischen den einzelnen Intervallen gleiche Zeiträume lagen, um den Einfluß der Zeit möglichst zu eliminieren. Da sich die Spule speziell bei höheren Stromstärken stark erwärmte, bei Fortsetzung der Versuche aber eine Übertragung der Erwärmung auf das Probeplättchen erfolgt wäre, wurde vorläufig keine vollständige Kurve für den Rückgang der Feldstärke aufgestellt, sondern nach Erreichung des möglichen Maximalwertes von 20 Amp. die Feldstärke sofort auf Null reduziert und der Wert für den so erhaltenen remanenten Magnetismus aufgenommen. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Untersuchungen betrugen 3 Minuten, während welcher auch die Erhöhung der Stromstärken vorgenommen wurde

In den folgenden Untersuchungen wird die magnetische Feldstärke, deren Größe wir durch die das Solenoid durchfließenden Stromstärken in Ampere ausdrücken wollen, für die in diesem Abschnitt behandelten Gleichstromfelder mit $\mathfrak{H}_{=}$, für die im nächsten Abschnitt untersuchten Wechselfelder mit $\mathfrak{H}_{\sim}$ bezeichnet werden. Da die vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen auch auf die Abhängigkeit der durch magnetische Felder erzeugten Gitterstörungen vom Grade der mechanischen Verformung des Materials ausgedehnt werden sollen, definierte, gleichmäßige mechanische Verformung aber nur auf kleine Teile eines Materials beschränkt ist, hat es sich in mehreren Fällen als nötig erwiesen, das Probematerial dem Eisenkern wie einen kleinen Polschuh aufzusetzen, so daß der Angabe der Werte für $\mathfrak{H}$ in Ampere insofern keine exakte Bedeutung zukommt, als die wahre Feldstärke mit der Stromstärke durch den Permeabilitätskoeffizienten μ des Eisenkerns verbunden ist, dieser Koeffizient aber mit der Feldstärke variiert.

Die ersten hier zur Besprechung gelangenden Probeplättchen hatten folgende Zusammensetzung: Fe 98,81%, C 0,49%, Mn 0,47%, Si 0,23%. Zur Erzielung definierter Versuchsbedingungen wurde das Material durch tagelanges Glühen oberhalb des A_3-Punktes bei ganz langsamem Erkalten vollkommen entspannt. Die Zugfestigkeit betrug 47 kg/mm², die Streckgrenze 30 kg/mm². Diesem Material wurden zwei Probestäbe entnommen, von denen einer mit 33 kg/mm², der zweite mit 45 kg/mm² während der Dauer von einer Minute vorgereckt wurde. Die Belastung erfolgte langsam steigend vom Wert Null bis zu dem gewünschten Wert. Beide Stäbe wurden hierauf durch zwei Monate bei Zimmertemperatur gelagert.

Sowohl aus dem unverformten Material wie den beiden verformten Probestäben wurde je ein quadratisches Plättchen entnommen, deren

Querschnitt 70 mm², deren mittlere Dicke 1,5 mm betrug. Bei den vorgereckten Probestäben erfolgte die Probeentnahme aus der Stelle der größten Dehnung. Von jedem dieser Plättchen wurde eine vollständige Versuchsreihe nach der eingangs erwähnten Versuchsanordnung aufgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind. In dieser und den folgenden Tabellen bezeichnet $B_{(hkl)}$ die radiale Interferenzliniendicke, $p_{(hkl)}$ die periphere Interferenzpunktbreite für die entsprechende Netzebene (hkl).

Tabelle 1.

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B in Millimetern von der Größe der magnetischen Feldstärke für verschieden vorgereckte Stahlproben.

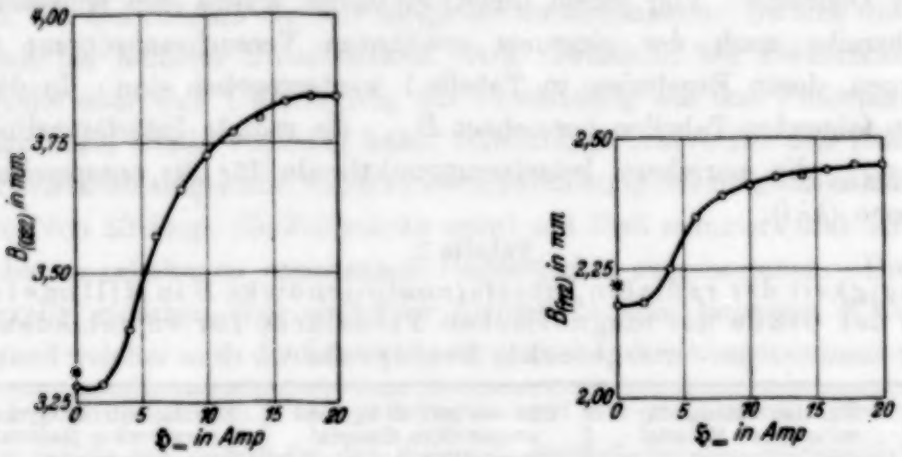
	Für das vollständig entspannte Material		Für das mit 33 kg/mm² vorgereckte Material		Für das mit 45 kg/mm² vorgereckte Material	
$\mathfrak{H} =$	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$
0	3,28	2,18	4,00	2,27	6,11	3,44
2	3,28	2,18	4,06	2,30	6,15	3,48
4	3,39	2,25	4,20	2,32	6,23	3,53
6	3,57	2,35	4,26	2,34	6,28	3,55
8	3,66	2,39	4,29	2,38	6,33	3,56
10	3,73	2,41	4,31	2,43	6,35	3,57
12	3,77	2,43	4,31	2,45	6,35	3,57
14	3,80	2,43	4,32	2,45	6,36	3,57
16	3,83	2,44	4,32	2,45	6,36	3,57
18	3,84	2,45	4,31	2,45	6,36	3,57
20	3,84	2,45	4,32	2,45	6,36	3,57
0^{*} [1]	3,31	2,22	4,28	2,42	—	—

Die Fig. 2, 3, 4a und b geben den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{H}_{=}$ und $B_{(hkl)}$ graphisch wieder. Auffallend an diesen Kurven ist ihre große Ähnlichkeit mit den über den Zusammenhang der Induktion $\mathfrak{B}$ mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$ bekannten Diagrammen. Der bei der Feldstärke 0^{*} erfaßte Wert ist charakteristisch für die Größe der nach dem Ausschalten des Stromes zurückbleibenden Gitterdeformation.

Der Zusammenhang zwischen den auf magnetischem Wege erzeugten Gitterstörungen und der Induktion zeigt sich auch darin, daß die Sättigung und die Größe der erreichten Differenzen der Gitterstörungen in hohem Maße von der Härte des untersuchten Stahles abhängig sind. Auch die für den remanenten Magnetismus gefundenen Werte zeigen, daß bei dem vorgereckten Material fast keine Schwächung der Gitterstörungen eintritt,

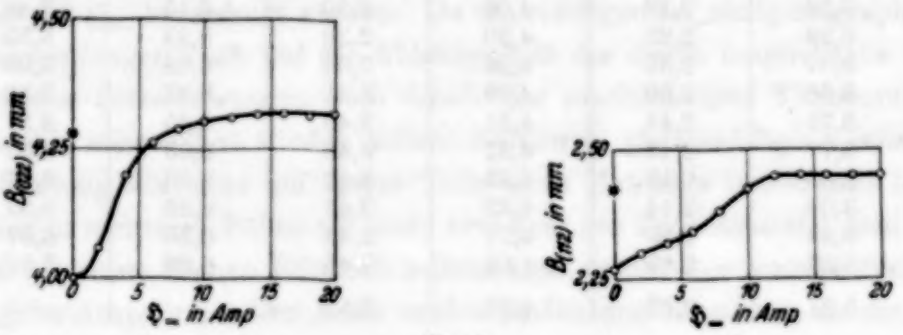
[1] Der letzte Nullwert wurde sofort nach Ausschalten des maximalen Stromwertes ermittelt.

während bei dem entspannten Material der remanente Teil der Gitterstörungen äußerst gering ist.



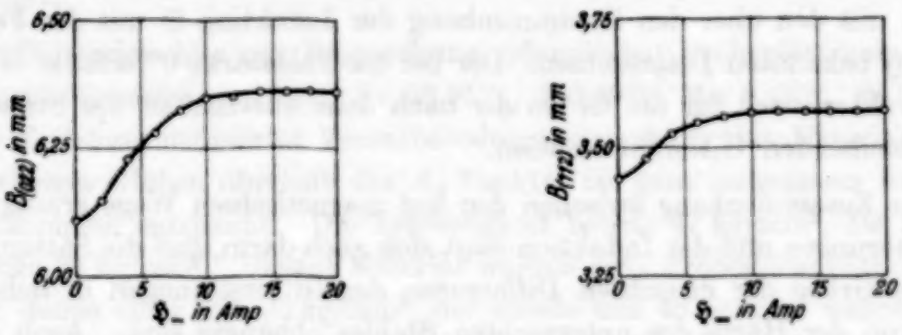
a Fig. 2. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_-$ für eine vollkommen entspannte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.



a Fig. 3. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_-$ für eine mit 33,0 kg/mm² vorgereckte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.



a Fig. 4. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_-$ für eine mit 45,0 kg/mm² vorgereckte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.

Aus den Werten der Tabelle 1 und den Fig. 2, 3 und 4 lassen sich eine Summe von Abhängigkeiten zwischen dem Grad der Vorreckung eines

ferromagnetischen Materials und den röntgenographischen Auswirkungen magnetischer Felder nachweisen. Als erste und wichtigste Erkenntnis ist die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke sowohl der (022)- als auch der (112)-Linie zu werten. Es besteht also die wichtige Tatsache, daß die Kristalle eines Stahles unter der Einwirkung eines magnetischen Feldes Gitterdeformationen erleiden, deren prozentuelle Größe mit zunehmender Kaltverformung des Stahles abnimmt. Da die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke schon bei geringen Feldstärken prozentuell relativ hohe Werte annimmt, ist die Behauptung gerechtfertigt, daß diese Gitterstörungen nicht als Folge der Magnetostriktion angesehen werden dürfen, sondern daß vielmehr die Drehung der magnetischen Polachsen der Atome eine Störung des regulären Gitteraufbaues bedingt und erst durch diese Störung indirekt die Magnetostriktion überhaupt erfolgt. Je größer die Störung des Kristallgitters durch das Vorrecken, also die Verformung der Probestäbe ist, desto geringer ist die Möglichkeit der Atome ihre Polachsen zu drehen, desto geringere Werte wird also auch die Gitterdeformation und daher auch die Permeabilität annehmen. Ein störungsfreies Kristallgitter gewährleistet daher immer eine hohe Permeabilität durch die noch unerschöpfte Möglichkeit der Gitterdeformation als Folge der Drehung der Polachsen der Atome. Umgekehrt dürfte der Vorgang des mechanischen Zerreißens eines Probestabes als Folge der dabei auftretenden Gitterdeformation eine Drehung der Polachsen der Atome hervorrufen, die ihrerseits die magnetischen Wirkungen eines solchen Stabes verständlich machen. Die Drehung der Polachsen scheint bei diesem Vorgang dadurch zustande zu kommen, daß die nicht ideal kugelig geformten Atome durch die Veränderung der Raumverhältnisse im gestörten Kristallgitter eine diesen neuen Verhältnissen entsprechende Drehung erfahren müssen, ebenso wie eine Drehung der Atome eben eine Verformung des Kristallgitters bedingt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Werte für die kg/mm², die nötig waren, um den Probestäben die entsprechenden Vorreckungen zu verleihen, mit den Ampere, bei denen die Gitterstörungen ihren Sättigungswert erreichten, also in erster Annäherung auch mit den Feldstärken $\mathfrak{H}_{=}$, in einem direkten linearen Zusammenhang stehen. Einen ebenfalls linearen Zusammenhang mit der Vorlast der Probestäbe in kg/mm² weisen ferner die Absolutwerte der Zunahmen der radialen Interferenzliniendicke der (022)-Linie auf. Die Absolutwerte der Zunahmen der $B_{(112)}$ verlaufen wegen des Einflusses der Divergenz nicht mehr vollständig linear.

Besonders auffallend ist noch die stete Zunahme der Größe des Neigungswinkels der röntgenographisch für die Gitterstörungen gefundenen Kurven

als Funktion der Feldstärke im Gebiet ganz schwacher Felder, d. i. zu Beginn der Kurven. Während nämlich der steile Ast der Kurven 2, 3 und 4 um so kürzer und weniger geneigt wird, je größer die Vorreckung, also die anfänglichen Gitterstörungen werden, nimmt für das Gebiet der schwachen Feldstärken, d. h. des noch nicht geradlinigen Teiles der Kurve der Neigungswinkel mit zunehmender Feldstärke zu. Diese Erscheinung erklärt sich aus einer gewissen Bindung, denen die Polachsen der Atome beim störungsfreien Kristallgitter unterliegen und aus dem Gleichgewichtszustand der Atome, zu dessen Aufhebung größere Kraftaufwendungen nötig sind. Es wäre wohl denkbar, daß die Bindungskräfte der Atome im Elementarkristall auf diese Kräfte zurückzuführen wären und daher für einen so stabilen Fall, wie er im kubisch raumzentrierten Kristallgitter des Eisens vorliegt, größere Kräfte nötig sind, um diese Bindungen zu lockern bzw. zu verändern. Ist aber diese Veränderung der Polachsen erfolgt, dann stehen weiteren Drehungen derselben und den damit verbundenen Kristallgitterstörungen gerade im Falle des vollkommen entspannten Probestabes so geringe Hindernisse im Wege, daß die Zunahme der Gitterstörungen als Funktion der magnetischen Feldstärke sehr rasch erfolgen kann.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei vorgereckten Probestäben. Hier ist die Lage der Polachsen der Atome bereits eine labilere, von jeder Änderung der Feldstärke des umgebenden Mediums leicht beeinflußbar, die aber an weiteren Drehungsmöglichkeiten, auch am weiteren Gitterdeformationsvermögen durch die bereits vorliegenden starken Gitterstörungen, d. h. auch durch den vorliegenden Raummangel in der Elementarzelle stark behindert wird. Der Neigungswinkel der Kurven, die die Abhängigkeit der Gitterstörungen von der Feldstärke angeben, muß mit zunehmender Vorreckung für schwache Felder zu-, für stärkere Felder abnehmen. Tatsächlich konnte im magnetischen Feld eine lineare Abhängigkeit der Tangenten der Neigungswinkel im geradlinigen Teil der Kurven von der Größe der Anfangsgitterstörungen gefunden werden[1]).

Bei der Durchführung der magnetischen Untersuchungen fiel immer wieder die Erscheinung ins Auge, daß mit zunehmender magnetischer Feldstärke auch die periphere Breite der Interferenzpunkte zunimmt. Zur Erfassung des funktionellen Zusammenhangs zwischen der Zunahme des Streuwinkels der einzelnen Kristalle um ihre Faserachsen unter der Einwirkung magnetischer Felder wurde für die Untersuchungen ein besonders weicher, spannungsfreier Flußstahl gewählt, dessen radiale Interferenz-

[1]) Man erkennt also, daß sich die Permeabilität als Kristallgittereigenschaft darstellen läßt und daß sie von der Vorbehandlung des Materials abhängig ist.

liniendicke im unmagnetischen Zustand wegen der geringfügigen Legierungen noch geringer war als bei der oben besprochenen vollständig entspannten Probe. Fig. 5 zeigt den funktionellen Zusammenhang zwischen der radialen Interferenzliniendicke und der magnetischen Feldstärke für diesen Stahl. Die Röntgendiagramme ließen neben der immer vorhandenen Möglichkeit

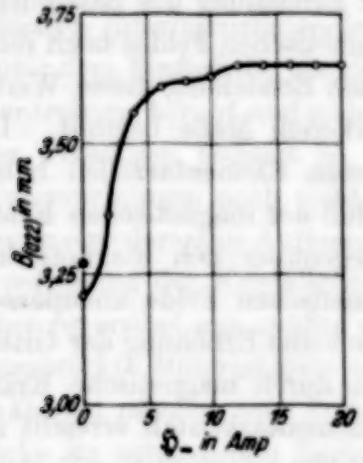


Fig. 5. Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_=$ für die (022)-Linie eines weichen Kohlenstoffstahls.

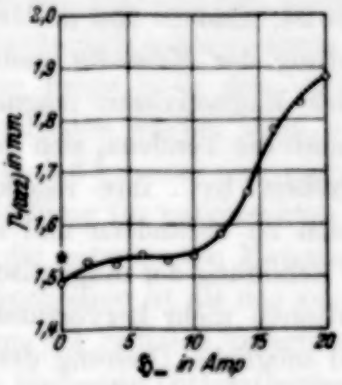


Fig. 6. Abhängigkeit der peripheren Interferenzpunktbreite p von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_=$ für die (022)-Linie eines weichen Kohlenstoffstahls.

der Vermessung der radialen Interferenzliniendicke auch eine sehr gute Vermessung der peripheren Interferenzpunktbreite zu. In Fig. 6 sind die Zunahmen der peripheren Interferenzpunktbreite p mit der Größe der Feldstärke graphisch wiedergegeben; die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B in Millimetern und der peripheren Interferenzpunktbreite p in Millimetern von der Größe der magnetischen Feldstärke für weiches Flußeisen.

$\mathfrak{H}_=$	$B_{(022)}$	$p_{(022)}$	$\mathfrak{H}_=$	$B_{(022)}$	$p_{(022)}$
0	3,21	1,49	14	3,65	1,66
2	3,36	1,53	16	3,65	1,78
4	3,56	1,52	18	3,65	1,83
6	3,61	1,54	20	3,65	1,88
8	3,62	1,53	0*[1]	3,27	1,54
10	3,63	1,54			
12	3,65	1,58			

[1]) Der letzte Nullwert wurde sofort nach Ausschalten des maximalen Stromwertes ermittelt.

Während aus Fig. 5 erkannt werden kann, daß die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke der (022)-Linie auch bei dieser Stahlprobe nach ganz ähnlichen Gesichtspunkten erfolgt, die uns schon aus den oben wiedergegebenen Kurven bekannt sind, zeigt die Zunahme der peripheren Breite der Interferenzpunkte ein grundsätzlich anderes Verhalten. Aus Fig. 6 ist nämlich zu entnehmen, daß mit der Erreichung des Sättigungswertes der Gitterstörungen der Einfluß des magnetischen Feldes noch nicht erschöpft ist, sondern daß im Gegenteil erst nach Erreichung dieses Wertes die Gleitung der Kristalle aneinander in stärkerem Maße beginnt. Die durch das Magnetisieren magnetisch gewordenen Elementarzellen haben naturgemäß die Tendenz, sich unter dem Einfluß der magnetischen Kräfte zu verdrehen bzw. ihre regellosen Lagen gegenüber den magnetischen Kraftlinien zu verändern und sich dem magnetischen Felde anzupassen. Da eine Erhöhung der magnetischen Feldstärke keine Erhöhung der Gitterdeformationen mehr hervorrufen kann, da die durch magnetische Kräfte maximal mögliche Drehung der Atome im Elementarkristall erreicht ist, kann eine weitere Erhöhung des magnetischen Feldes nur mehr eine Drehung der Kristalle selbst zur Folge haben. Jedoch muß auch diese Drehung beendet sein, wenn sämtliche magnetische Kristalle sich in die Richtung der Kraftlinien eingestellt haben, d. h. wenn die Elementarkristalle sich so eingestellt haben, wie sich für jeden Punkt des Magnetstabes fiktiv kubische Eisenfeilspäne einstellen würden. Daher müssen auch die Werte für die periphere Interferenzpunktbreite einem Sättigungswert zustreben bzw. einen solchen Wert erreichen, der einerseits durch die Reibung der Kristalle aneinander, andererseits durch das Drehmoment der Kristalle einen Gleichgewichtszustand angibt. Tatsächlich zeigt der Verlauf der Kurve in Fig. 6 deutlich an, daß diese einem Sättigungswert zustrebt. Leider konnte bei der Ausführung der Versuche die Stromstärke im Solenoid wegen des relativ geringen Drahtquerschnitts seiner Wicklung nicht über 20 Amp. erhöht werden. Es mußte also vorläufig auf die Erreichung des Sättigungswertes für die Werte der peripheren Interferenzpunktbreite verzichtet werden. Auffallend ist die wenn auch geringfügige Zunahme der Gitterstörungen der (022)-Ebene bei einem Wert der Feldstärke von $\mathfrak{H}_{=} = 10$ Amp., bei welchem die periphere Interferenzpunktbreite plötzlich stark zunimmt, die ihren Grund in der leichteren Beweglichkeit der Atome in den durch die Gleitung veränderten Kristallen haben dürfte und dadurch eine vollständige Einstellung der Polachsen in die magnetischen Kraftlinien ermöglicht.

Es besteht die Möglichkeit, die Magnetostriktion als Folge der besprochenen Kristallgleitung aufzufassen. Mit dieser Annahme würde auch

ihre Geringfügigkeit in schwachen magnetischen Feldern übereinstimmen, da auch die periphere Interferenzpunktbreite erst bei höheren Feldstärken den Beginn einer Gleitung anzeigt. Infolge der verschiedenen Gleitflächenblockierung bei verschiedenen Härtegraden des Materials müßte dann auch die Magnetostriktion eine Folge der Härte des untersuchten Materials sein.

Es ist noch die Frage zu überprüfen, ob nicht auch die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke nur auf einer Verdrehung des Kristallgitters unter dem Einfluß der magnetischen Kräfte, also auf einer rein mechanischen Verdrehung beruht und nicht durch die ursprünglich angenommene Drehung der Polachsen bedingt ist. Obwohl diese Frage nach den vorliegenden Untersuchungen noch nicht eindeutig entschieden werden kann, so spricht gegen eine derartige Auffassung die Tatsache, daß bei einer rein mechanischen Verdrehung des Kristallgitters diese Verdrehung im vorgereckten Material eher reversibel sein müßte als im vollständig entspannten Material, da das vorgereckte Material stets als elastischer anzusehen ist als das ausgeglühte. Während nämlich eine bestimmte Zunahme der radialen Interferenzliniendicke im entspannten Zustand schon eine bleibende Gitterstörung erzeugt, kann dieselbe Verformung beim vorgereckten Material noch vollkommen reversible Kristallveränderungen hervorrufen. Beim magnetischen Verhalten zeigt sich aber gerade das Gegenteil.

Bekanntlich gibt es auch Kurvenzüge für die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$, die nicht die bekannte Form zeigen, sondern deren Verlauf mit zunehmender Feldstärke $\mathfrak{H}$ zuerst steigend ist, verflacht, nochmals stark ansteigt und dann in die Sättigung übergeht. Diese Zusammenhänge zwischen der magnetischen Induktion und der Feldstärke sind für alle Stähle mit inhomogenem Verformungsgrad, z. B. für dickere Walzstäbe, deren Oberfläche einen höheren Grad der Verformung besitzt als das Stabinnere, charakteristisch. Steht die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke B in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Induktion $\mathfrak{B}$, so müssen sich auch für die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke mit der Feldstärke ähnliche Kurvenzüge ergeben. Tabelle 3 gibt die Werte für die radiale Dicke der Interferenzlinie (022) für einen zylindrischen Walzstab

Tabelle 3.

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B in Millimetern von der Größe der magnetischen Feldstärke für einen inhomogen verformten C-Stahl.

$\mathfrak{H}_=$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$B_{(022)}$	3,04	3,06	3,09	3,10	3,10	3,12	3,35	3,40	3,41	3,42	3,42

aus weichem C-Stahl wieder. Die röntgenographische Untersuchung wurde ebenfalls in der Form vorgenommen, daß das primäre Röntgenstrahlenbündel mit der Achse des Stabes zusammenfiel.

In Fig. 7 sind diese Zusammenhänge graphisch wiedergegeben. Die Kurve zeigt den vollständig identischen Kurvenverlauf für die Abhängigkeit der magnetischen Induktion von der Feldstärke mit der Zunahme der radialen Interferenzliniendicke als Funktion von $\mathfrak{H}_=$ auch für Materialien mit inhomogener Spannungsverteilung. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Absolutwerte der letzten Meßreihe (Tabelle 3, Fig. 7) mit den oben angeführten Werten nicht direkt verglichen werden können, da die für die letztgenannten Untersuchungen verwendete Röntgenstrahlenblende einen geringeren Durchmesser besaß als die für obige Untersuchungen verwendete. Auf den Kurvenverlauf hat diese Veränderung nachgewiesenermaßen keinen Einfluß. Da die etwas merkwürdige Kurvenform der Fig. 7 anfangs bei einem dem Eisenkern des Solenoids aufgesetzten Plättchen gefunden wurde, wurde zur Vermeidung von unübersichtlichen Überlagerungseffekten der Eisenkern des Solenoids entfernt und der Walzstab als Eisenkern verwendet. Da sich die Kurvenform qualitativ in keiner Weise veränderte, ist der Schluß berechtigt, daß durch den Eisenkern keine störenden Nebeneinflüsse hervorgerufen werden. Es ist somit aus den oben zusammengestellten Meßresultaten zu entnehmen, daß die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke sowohl der (022)- als auch der (112)-Linie mit der magnetischen Induktionskurve konform erfolgt. Auch für den letztgenannten Fall ist wieder eine schon mit dem bloßen Auge deutlich bemerkbare Zunahme der peripheren Interferenzpunktbreite zu erkennen.

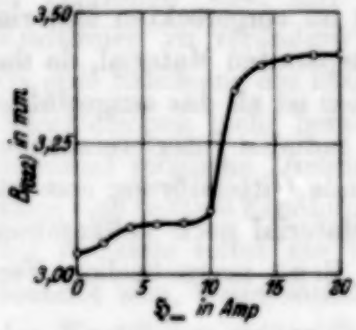


Fig. 7. Abhängigkeit der radialen Interferenzdicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_=$ für die (022)-Linie eines inhomogen verformten Kohlenstoffstahls.

Verhalten ferromagnetischer Körper in magnetischen Wechselfeldern. Da die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke B immer nur positive Werte annehmen kann, ist es unmöglich, aus der Zunahme der Interferenzliniendicke auf die Art des magnetischen Feldes (ob Nord- oder Südmagnetismus) zu schließen. Es besteht nun die Frage, wie sich die radiale Interferenzliniendicke für die untersuchten Stahlproben in magnetischen Wechselfeldern verhält. Als prinzipielle Schwierigkeit für diese Art von Untersuchungen ist die geringe Aufnahmefähigkeit einer Drosselspule für

Wechselströme anzusehen, die es trotz Verwendung von 300 Volt Netzspannung bei 50 Per/sec nur ermöglichte, eine maximale Stromstärke von 5 Amp. in der Spule zu erreichen. Der Verwendung von höheren Spannungen stand aber die geringe Isolation der Wicklung der Drosselspule entgegen. Zur Untersuchung gelangten dieselben Proben, die für die Untersuchungen bei konstanten Feldern verwendet wurden. In Tabelle 4 ist die Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der Größe der Felstärke sowohl für die vollkommen entspannte Probe wie für die mit 33 kg/mm² bzw. 45 kg/mm² vorgereckten Probestäbe enthalten.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B in Millimetern von der Größe der magnetischen Feldstärke für verschieden vorgereckte Stahlproben für 50 Per.-Wechselfelder.

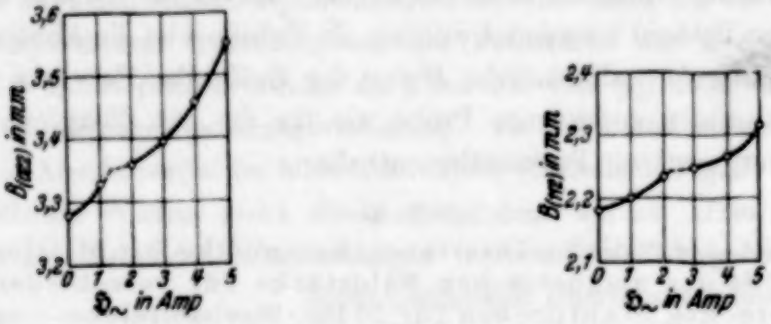
$\mathfrak{H}_{\sim}$	Für das vollständig entspannte Material		Für das mit 33 kg/mm² vorgereckte Material		Für das mit 45 kg/mm² vorgereckte Material	
	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$	$B_{(022)}$	$B_{(112)}$
0	3,28	2,18	4,00	2,27	6,11	3,44
1	3,33	2,20	4,04	2,29	6,14	3,44
2	3,36	2,24	4,11	2,31	6,18	3,46
3	3,40	2,25	4,14	2,32	6,20	3,46
4	3,46	2,27	4,19	2,33	6,23	3,48
5	3,55	2,32	4,24	2,37	6,27	3,51

Die Fig. 8, 9, 10a und b zeigen die Werte der Tabelle 4 in graphischer Form.

Da für die Wechselstromkurven aus den oben angeführten Gründen keine Sättigungswerte erreicht werden konnten, sind auch keine quantitativen Aussagen über den Zusammenhang der erhaltenen Werte mit dem Grad der Vorreckung möglich. Bemerkenswert ist für die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke in Wechselfeldern die prozentuell um so größere Zunahme, je spannungsfreier, also je weicher der Probestab ist. Auffallend ist eine relativ gleiche prozentuelle Zunahme der radialen Interferenzliniendicke bei 5 Amp. Wechselstrom und 5 Amp. Gleichstrom, ferner der deutliche Knick, der sich bei allen drei untersuchten Kurven vorfindet und für welchen kristallographisch derzeit noch keine befriedigende Erklärung gefunden werden konnte. Es wird jedenfalls noch Gegenstand der weiteren Untersuchungen sein, inwieweit der Einfluß der Foucaultschen Ströme usw. für den Kurvencharakter der Wechselstromkurven verantwortlich gemacht werden muß.

Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen. Um sich einen Einblick in die Art der bei der Kaltverformung von Stählen sowie bei magnetischen

Einwirkungen auftretenden Kristallgitterstörungen zu verschaffen und die Ursache der Schwankung des Netzebenenabstandes zu erfassen, wurden verschieden vorgereckte Probestäbe mit CrK_α-Strahlung nach dem Kegelreflexionsverfahren untersucht. Es lag nämlich die Vermutung nahe, daß

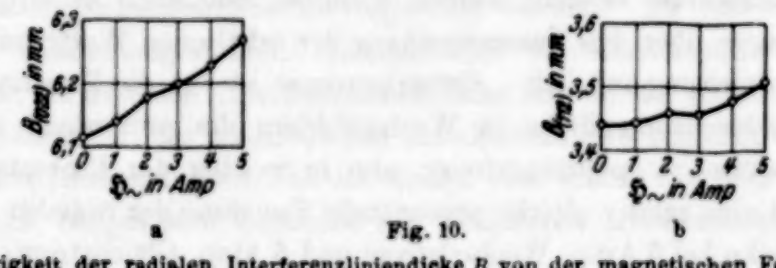


a Fig. 8. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_\sim$ für eine vollkommen entspannte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.

a Fig. 9. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_\sim$ für eine mit 33,0 kg/mm² vorgereckte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.



a Fig. 10. b

Abhängigkeit der radialen Interferenzliniendicke B von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_\sim$ für eine mit 45,0 kg/mm² vorgereckte Stahlprobe a) für die (022)-Linie, b) für die (112)-Linie.

die starke Zunahme der radialen Interferenzliniendicke B der (022)- und der (112)-Ebene durch eine Verschiebung der Atome entlang der [111]-Achse eines Elementarkristalls in der Form erfolgt, daß das vor der Verformung kubisch raumzentrierte Eisengitter aus dem regulären System in das rhomboedrische System umklappt. Einer Klärung dieser Frage durch Debye-Scherrer-Diagramme stand die Unschärfe der Debye-Scherrer-Linien

bei vorgereckten Proben im Wege. Durch die geometrischen Aufnahmebedingungen erfolgt bei Debye-Scherrer-Diagrammen ein Verlaufen der Schwärzungskurven der Linien nach beiden Seiten, während bei Kegelreflexionsdiagrammen unter den eingangs erwähnten Bedingungen ein beiderseits jäher Abbruch der Schwärzungskurven erfolgt, woraus die exakte Vermeßbarkeit der nach diesem Verfahren hergestellten Kegeldiagramme verständlich erscheint. Unter der Voraussetzung eines rhomboedrischen Systems bei kalt verformten Stahlproben dürfte die (002)-Linie keine radiale Verbreiterung erfahren. Cr-Strahlung wurde gewählt, um die (002)-Linie in der Reflexion zu erhalten.

Tatsächlich zeigt die Untersuchung von statisch verschieden vorgereckten Probestäben die (002)-Linie als Linie mit immer gleichbleibender radialer Interferenzliniendicke, während die Linien der (022)- als auch der (112)-Ebene fast um 100% zunehmen. Diese Erscheinung lehrt nun eindeutig, daß trotz starker Veränderungen der Atomabstände auf der (011)- bzw. (112)-Ebene die Netzebenenabstände der (001)-Flächen untereinander konstant bleiben. Eine solche Erscheinung ist aber nur aus der oben angenommenen Verschiebung der Atome aus dem regulären in das rhomboedrische System erklärbar, da nur in diesem Falle die Distanzen aller Begrenzungsflächen konstant sind, während die der verschiedenen Diagonalebenen untereinander sehr stark differieren. Durch eine Kaltverformung tritt also auch eine Gitterverformung im oben beschriebenen Sinne ein.

Naturgemäß kann die durch die Kaltverformung bedingte Gitterstörung nicht nur auf das rhomboedrische, sondern auch auf das tetragonale System bezogen werden, wodurch man für die statische Kaltverformung von Stählen dieselbe Kristallform erhält, wie sie von G. Kurdjumow und G. Sachs[1]) für gehärtete Stähle ermittelt wurde.

Bei Wechselbeanspruchung, bei welcher eine solche Gitterverschiebung kaum vorstellbar wäre, zeigt sich auch wirklich eine mit der Größe der Wechselbeanspruchung zunehmende Verbreiterung der radialen Interferenzliniendicke der (002)-Linie, so daß die für statische Beanspruchung aufgestellte Vorstellung für die durch Wechselbeanspruchung erzeugten Gitterstörungen keine Gültigkeit besitzt. Diese Feststellung ermöglicht aber die eindeutige Trennung der statischen Beanspruchung von Wechselbeanspruchungen in Metallen. Auf diese Weise wird also neben dem schon eingangs erwähnten Verfahren der Trennung dieser beiden Beanspruchungen aus

[1]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **64**, 325—343, 1930.

dem entgegengesetzten Verhalten der radialen Interferenzliniendicke und der peripheren Interferenzpunktbreite auch für Metalle ohne Interferenzpunkte ein Weg gewiesen, die beiden verschiedenen Beanspruchungsarten und Bruchursachen auf röntgenographischem Wege zu trennen bzw. bei einer Überlagerung von statischer und dynamischer Beanspruchung die Größe dieser beiden Faktoren festzustellen.

In welche Art der Gitterstörungen sich die durch magnetische Kräfte bedingten einreihen lassen und ob zwischen konstanten Feldern und magnetischen Wechselfeldern dieselben Unterschiede bestehen wie zwischen konstanten bzw. Wechselbeanspruchungen, soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Rein anschaulich scheinen sich nach dem Verhalten der peripheren Interferenzpunktbreite konstante Magnetfelder wie statische Kräfte und Wechselfelder wie Wechselbeanspruchungen auf das Kristallgitter auszuwirken.

Von besonderer Bedeutung für die Erforschung der Kristallgitterstörungen unter dem Einfluß von magnetischen Feldern ist die vom Verfasser gefundene Erscheinung, daß die Zunahme der radialen Interferenzliniendicke in konstanten Magnetfeldern (Wechselfelder wurden noch nicht untersucht) auch an para- und diamagnetischen Körpern auftritt, wenn auch die Zunahme viel geringfügiger ist als bei ferromagnetischen Körpern. Vorläufig soll hier nur diesbezüglich mitgeteilt werden, daß die radiale Interferenzliniendicke der einzelnen untersuchten Linien des paramagnetischen Aluminiums ebenso zunahm wie die des diamagnetischen Kupfers und Bleies. Für diese Untersuchungen wurden die entsprechenden Röntgendiagramme mit FeK-Strahlung angefertigt und für Al die (004) α, (133) β und (024) β-Linie, für Cu die Linien (113) α und (222) α, für Pb die Linie (224) α zur Vermessung herangezogen. Alle drei Metalle ließen im magnetischen Feld eine Zunahme ihrer Gitterstörungen erkennen. Diese vorläufigen Versuche lassen somit auch bei Al, Cu und Pb auf eine Drehung der Polachsen der Atome schließen.

Kristallgleitung bzw. Gitterverdrehung und Gitterdeformation im magnetischen Felde können neben den Foucaultschen Wirbelströmen wohl auch zur Erklärung für die Erwärmung eines ferromagnetischen Materials in Wechselfeldern herangezogen werden. Der Hin- und Rückgang der Gleitungen bzw. Drehungen des Kristallgitters wäre in diesem Falle mit der Wechselbeanspruchung eines Materials vergleichbar, bei welcher ja ebenfalls eine starke Erwärmung des Probestabes auftritt. Je größer nun etwa durch Legieren und Walzen die Gitterstörungen eines magnetischen Eisens werden, desto größer werden neben der Zunahme des elektrischen

Widerstandes die Widerstände, die sich diesen Gitterbewegungen entgegensetzen, so daß dieselben mit sehr verkleinerten Amplituden erfolgen und die Erwärmung des Materials geringer wird.

Daß geringe remanente Spannungen in elastisch beanspruchten und wieder entlasteten magnetischen Körpern durch allmählich auf Null abklingende magnetische Wechselfelder zum Verschwinden gebracht werden können, hat seine Ursache in der durch magnetische Wechselfelder bedingten Wechselschwingung der Atome und des Kristallgitters, die durch die erhöhte Atombewegung wie etwa eine Erwärmung eine Rücklagerung der Atome in den spannungsfreien Zustand ermöglicht, ebenso, wie durch abklingende Wechselfelder auch permanente Magnete infolge der erhöhten Atombewegung und Wechselschwingung des Kristallgitters wieder unmagnetisch gemacht werden können. Langsam abklingende magnetische Wechselfelder haben also bei Röntgendiagrammen von permanent magnetischen und remanent verspannten Stählen eine Verringerung der radialen Interferenzliniendicke zur Folge, d. h. das magnetische oder elastisch gestörte Kristallgitter wird durch solche Felder durch Verdrehung seiner Atome wieder in seine ordnungsgemäßen Lagen zurückgeführt.

Als Analogon zu dieser Erscheinung wäre die Alterung nach mechanischer Kaltreckung von Stahl zu nennen, bei welchem Vorgang auch der Großteil der durch die Vorreckung der Probestäbe bedingten Gitterstörungen wohl bestehen bleibt, das Material aber durch längeres Lagern bzw. Ausglühen bei etwa 100° eine erhöhte Streckgrenze, also eine Vergrößerung seines elastischen Gebiets erfährt. Läßt man auch die als Erklärung für die Alterung geltenden Ausscheidungshypothesen bestehen, so dürfte diese merkwürdige Erscheinung doch größtenteils dadurch bedingt sein, daß die Erwärmung bzw. das lange Lagern den Atomen Gelegenheit bietet, sich infolge der Atomschwingungen so weit zu verdrehen, daß ihre magnetische Bindung wieder stärker wird, der gezogene Stab seine durch den Reckvorgang erzeugten magnetischen Eigenschaften wieder verliert und nun das immer noch aufgerauhte Kristallgitter in Verbindung mit den nunmehr wieder magnetisch zusammenhängenden Atomen höhere elastische Eigenschaften besitzt als das nichtgealterte Material. Das Material verliert seine elastischen Spannungen. Die geringfügige Atomdrehung bedingt dabei einen nur unbedeutenden Rückgang der Gitterstörungen. Die Alterung der vorgereckten Stäbe wäre somit als die Tendenz der Atome aufzufassen, ihre magnetischen Bindungen wieder zu verstärken. Für die Alterung im magnetischen Sinne gelten dieselben Überlegungen, nur sinngemäß variiert.

Zusammenfassung. In vorliegender Mitteilung konnte gezeigt werden, daß das Kristallgitter ferromagnetischer Körper in magnetischen Feldern Veränderungen erleidet. Diese sind sowohl von der Größe und der Art der magnetischen Felder als auch von dem Spannungszustand des untersuchten Materials abhängig. Die zahlenmäßige Erfassung der Gitterstörungen erfolgte nach den röntgenographischen Methoden des Verfassers zur quantitativen Erfassung von Gitterstörungen und Gitterverdrehungen durch Vermessung der radialen Interferenzliniendicke und der peripheren Interferenzpunktbreite. An Hand der hierbei gefundenen experimentellen Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, die Ursachen und inneren Zusammenhänge dieser Erscheinungen aufzudecken und sie mit den bekannten makroskopischen, magnetischen Erkenntnissen in Einklang zu bringen.

Herrn Assistenten Dr. Franz Lihl sei auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mithilfe bei der Ausführung der Untersuchungen und Messungen herzlichst gedankt.

Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Isolatoren im polarisierten Licht.

Von **Susanne M. Spies** in Berlin.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1933.)

Einleitung. Fällt polarisiertes Licht auf eine drehbare Platte aus Metall, so entsteht ein Photostrom, der sich mit wachsendem Einfallswinkel ändert. Ist das Licht parallel zur Einfallsebene polarisiert, so nimmt der Photostrom von senkrechter Inzidenz an langsam zu, erreicht bei dem Polarisationswinkel sein Maximum und fällt dann steil ab, bis er bei streifender Inzidenz den Wert Null hat.

Ist das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, so hat der Photostrom bei senkrechter Inzidenz zunächst den gleichen Wert wie bei parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht, fällt dann aber langsam ab und erreicht bei streifender Inzidenz gleichfalls den Wert Null.

Reiger war der erste, der nachwies, daß auch Isolatoren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Photoelektronen aussenden, und zwar in völlig analoger Weise, wie dies an Metallen der Fall war. Wehnelt und Schmerwitz untersuchten nun 1929 zuerst die oben beschriebene Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Glas, das mit parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht bestrahlt wurde. Sie fanden, daß der Photostrom bis zu einer Winkelstellung von $\alpha = 58^0$ langsam anstieg, dann schnell geringer wurde, bis er bei einer Winkelstellung von $\alpha = 90^0$ den Wert Null annahm.

In dieser Arbeit sollten nun die Ergebnisse der Wehnelt-Schmerwitzschen Versuche nochmals bestätigt werden. Ferner sollte Glas in senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht untersucht und beide Untersuchungen auf Glimmer und Quarz erweitert werden. Außerdem sollten die Wellenlängen bestimmt werden, die bei Glas photoelektrisch wirksam sind.

Theoretische Einführung. Fällt polarisiertes Licht auf eine spiegelnde Fläche, so wird nur ein bestimmter Anteil des Lichtes reflektiert, während der Rest als gebrochener Strahl in die Fläche eintritt und dort absorbiert wird. Die Intensität des gebrochenen und des reflektierten Strahles hängt von der Lage der Polarisationsrichtung zur Einfallsebene und der Größe des Einfallswinkels ab. Allgemein ist die Intensität des reflektierten Strahles bei Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, stets größer als die Intensität des reflektierten Lichtes, das parallel zur

Einfallsebene polarisiert ist. Nur für senkrechte bzw. streifende Inzidenz werden die Intensitäten gleich. Umgekehrt muß dementsprechend das Verhalten des gebrochenen Strahles sein. Für diese Verhältnisse ist der Brechnungsexponent n des untersuchten Mediums maßgebend.

Nach Fresnel gilt für den reflektierten Anteil:

$$J_{\parallel} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha + \beta)}, \qquad J_{\perp} = \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)},$$

wobei $J_{\parallel}$ die Intensität des parallel zur Einfallsebene, $J_{\perp}$ die Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtes, α der Einfallswinkel und β der Brechungswinkel ist.

Tabelle 1.

α	β	$J_{\parallel}$	$J_{\perp}$
5°	3° 11′	0,0487	0,0496
10	6 21	0,0428	0,0512
20	12 35	0,0415	0,0575
30	18 34	0,0319	0,0699
40	24 10	0,0189	0,0919
50	29 12	0,0053	0.1645
58	32 42	0,0000	0,1827
60	33 40	0,0010	0,1976
70	36 46	0,0390	0,3276
80	38 51	0,2318	0,5644
90	39 34	1,0000	1,0000

Die beiden Funktionen sind in Tabelle 1 zahlenmäßig und in Fig. 1 und 2 für den Brechungsindex 1,57 graphisch dargestellt. In Fig. 2 ist $J_{\parallel}$ dabei nur in einem anderen Maßstabe angegeben.

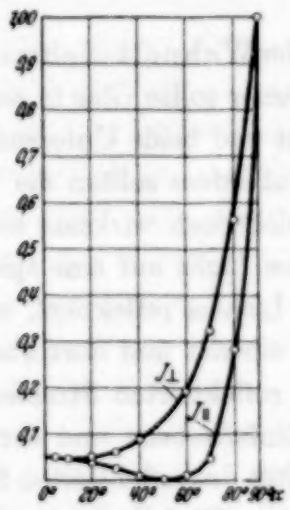


Fig. 1.

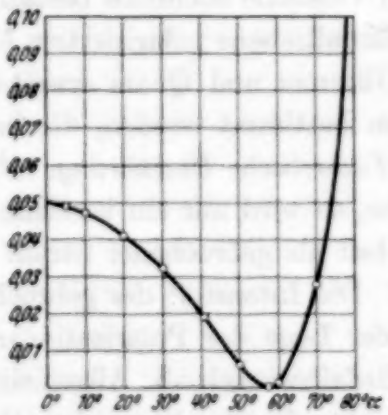


Fig. 2.

Anteil des reflektierten Lichtes nach Fresnel.

Der absorbierte Teil des Lichtes muß sein:

$$J'_{\parallel} = 1 - J_{\parallel} \quad \text{bzw.} \quad J'_{\perp} = 1 - J_{\perp}.$$

Nur dieser absorbierte Teil des Lichtes kann photoelektrisch wirksam sein, d. h. der Photostrom muß J' proportional sein. Er müßte also bei parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht langsam ansteigen, bei dem Polarisationswinkel $\alpha = 58^0$ seinen Maximalwert erreichen und bei $\alpha = 90^0$ den Wert Null annehmen. Bei Licht, das senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, müßte der Photostrom seinen Maximalwert bei $\alpha = 0^0$ haben, erst langsam und von $\alpha = 40^0$ steiler abfallen, bis er bei dem Einfallswinkel von 90^0 ebenfalls gleich Null wird.

Die Experimente ergaben in der Tat, daß in allen Fällen der Photostrom

$$1.\ i \sim 1 - J_{\parallel} \quad \text{und} \quad 2.\ i \sim 1 - J_{\perp}$$

ist.

Versuchsanordnung. Für die Versuche wurde das in Fig. 3 dargestellte Messingrohr verwandt. Als Lichtquelle wurde eine Zeiss-Bogenlampe benutzt, die in der Figur mit B bezeichnet ist. Das Licht wurde durch

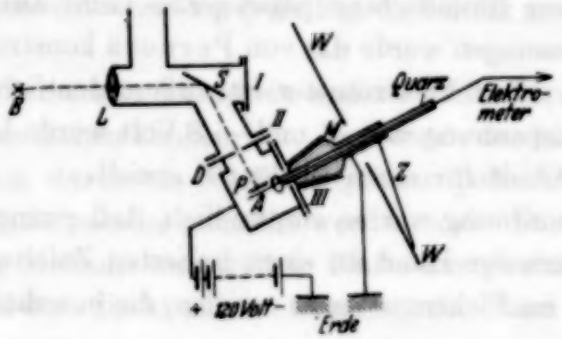


Fig. 3.

die Quarzlinse L, die auf das Messingrohr aufgekittet war, parallel gemacht. Das Licht fiel nun auf einen schwarzen Spiegel S unter dem Polarisationswinkel $\alpha = 58^0$, wurde dort reflektiert, fiel auf das Diaphragma D, wo ein Lichtbündel von der Größe 2×8 mm² ausgeblendet wurde. Dieser Strahl beleuchtete die Platte P, die aus dem jeweils zu untersuchenden Material bestand. Die Isolatorplatte war hinten stark berußt, um eine bessere Ableitfähigkeit zu erreichen. Sie wurde mittels eines Klemmbügels fest an eine ebenfalls berußte Messingplatte gepreßt, die mit der leitenden Drehachse A fest verbunden war. Die Verlängerung der Achse führte zum Elektrometer. Mittels eines Metallschliffes M konnte die Isolatorplatte vakuumdicht um jeden beliebigen Winkel gedreht werden. An dem Metallschliff

war ein Zeiger Z befestigt, der auf der Winkelteilung W genau die jeweilige Winkelstellung des Isolators anzeigte.

Die Innenwände des Messingrohres sowie die Platte, in der sich das Diaphragma befand, waren stark berußt, um Reflexionen und infolgedessen irreführendes Streulicht zu vermeiden. Die Achse A war von dem Messingrohr und dem Metallschliff durch ein eingekittetes Quarzrohr gut isoliert. Während der Metallschliff geerdet war, um irreführende Aufladungen zu vermeiden, erhielt das Messingrohr eine Vorspannung von 70 bis 120 Volt aus einer Anodenbatterie. Das Meßrohr war mittels eines aufgekitteten Glasrohres mit einer Quecksilberstrahlpumpe verbunden und wurde unter stetem Druck von 10^{-6} mm Hg gehalten. An den Stellen I, II und III konnte das Rohr geöffnet werden. Es wurde dann mittels gefetteter Gummiringe, die mit Schrauben fest zwischen die Metallteile gepreßt wurden, wieder verschlossen.

Das Rohr, wie es Fig. 3 zeigt, wurde für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht verwandt. Durch Lösen der Schrauben bei II konnte der untere Teil des Rohres nach einer Drehung um 90° wieder angeschraubt werden und in diesem variierten Zustand wurden dann die Messungen für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ausgeführt.

Für die Messungen wurde das von Perucca konstruierte Fadenelektrometer benutzt. Das Elektrometer ist außerordentlich empfindlich. Bei einer Schneidenspannung von + und — 8 Volt wurde leicht eine Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-4}$ Volt für einen Skalenteil erzielt.

Die Meßanordnung war so empfindlich, daß geringe Erschütterungen, sowie das Nähern der Hand an einen isolierten Zuleitungsdraht genügten, um Ausschläge im Elektrometer zu erzielen, die innerhalb des Meßbereiches lagen.

Die gesamte Meßanordnung wurde deshalb in einen geerdeten Weißblechkasten eingebaut, der auf einem durchmauerten Tisch fest angeschraubt war. Das Elektrometer wurde außerdem noch auf Gummifüße gestellt. Der Kasten besaß nur drei kleine Öffnungen, für das einfallende Licht, für die Vakuumleitung und für das Objektiv des Elektrometers, so daß die Ausschläge beobachtet werden konnten, ohne daß der Kasten geöffnet werden brauchte. Die Empfindlichkeit, die im wesentlichen konstant blieb, wurde vor und nach jeder Meßreihe geprüft. Damit dies auch bei geschlossenem Kasten erreicht werden konnte, wurde ein Schalter konstruiert, der in Fig. 4 dargestellt ist.

Der Schalter wurde auf das Elektrometer durch die Klemmschraube G angeschraubt. Er besteht aus einem zweiarmigen Metallhebel. Der rechte

Hebelarm wird für gewöhnlich von dem Gewicht R herabgezogen, so daß die Platinspitze K gegen das Platinblech T gedrückt wird. Auf diesem Platinblech ist eine Messingscheibe mit einer Klemmschraube gelötet, die das Meßrohr mit dem Elektrometer verbindet. Von der Platinspitze führt ein Verbindungsdraht zu der Schaltung in Fig. 5. Dieser Draht ist von dem geerdeten Hebelarm durch ein Quarzrohr isoliert. Wird das Gewicht R angehoben, so drückt die Feder F gegen den rechten Hebelarm. Nun sind nur Meßrohr und Elektrometer miteinander verbunden und die

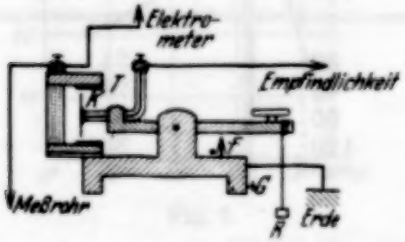


Fig. 4.

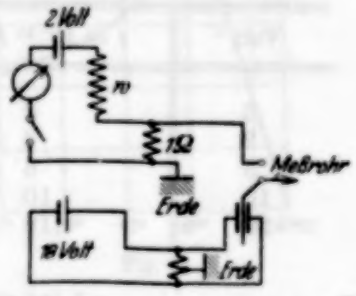


Fig. 5.

Messungen können ausgeführt werden. Wird das Gewicht gesenkt, ist außerdem die Empfindlichkeitsschaltung (vgl. Fig. 5), die für gewöhnlich geerdet ist, angeschlossen.

Bei späteren Versuchen wurde ein anderes Rohr verwandt, das aber dem ersten im wesentlichen ähnlich war. Nur wurde das Licht dabei außerhalb des Meßrohres durch ein Wollastonprisma polarisiert, nachdem es durch eine Quarzlinse parallel gemacht worden war. Das Licht fiel dann durch eine auf das Meßrohr aufgekittete Platte aus geschmolzenem Quarz in das Meßrohr und dort direkt auf das Diaphragma. Dann verlief es analog wie im ersten Apparat.

Messungen und Ergebnisse. Bei Belichtung verlassen Elektronen mit einer von der Frequenz abhängigen Anfangsgeschwindigkeit den Isolator. Sie werden von den umgebenden positiv aufgeladenen Wänden des Meßrohres beschleunigt angezogen, während sich der Isolator dabei auf ein entsprechendes positives Potential auflädt.

Für jede angelegte Vorspannung gelingt es, Elektronen mit bestimmter Geschwindigkeit so zu beschleunigen, daß sie den Anziehungsbereich der positiv geladenen Isolatorfläche überwinden können. Von einer bestimmten Vorspannung an hat die Elektronenausbeute ihr Maximum erreicht, da bei stets gleichbleibender Intensität des Lichtes immer nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen ausgelöst werden können. Doch davon soll noch später die Rede sein.

Die Ströme wurden durch die Ausschläge des Elektrometers in konstanten Aufladezeiten gemessen. Da Voltempfindlichkeit und Kapazität bekannt waren, konnten die Stromstärken leicht berechnet werden.

Zunächst wurde eine Sättigungsstromkurve, d. h. die Elektronenausbeute als Funktion der angelegten Vorspannung aufgenommen. Sie ist zahlenmäßig in Tabelle 2 und graphisch in Fig. 6 dargestellt.

Tabelle 2.

Volt	$i = 10^{-15}$ Amp.	Volt	$i = 10^{-15}$ Amp.
0	0	30	24
2	4	40	26
5	6	60	30
10	10	120	30
20	19		

Es ist daraus ersichtlich, daß mindestens 60 Volt an das Meßrohr angelegt werden mußten, um eine Maximalausbeute zu erhalten. Es wurde daher stets mit einer Vorspannung gearbeitet, die größer als 60 Volt war.

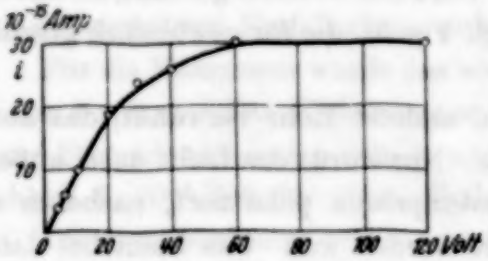


Fig. 6. Sättigungsstrom.

Es handelt sich bei diesen Messungen wirklich um einen lichtelektrischen Effekt. Wurde nämlich die Erdung aufgehoben, so verharrte das Elektrometer in Ruhe, abgesehen von minimalen Ausschlägen, die durch Erschütterungen des Gebäudes hervorgerufen wurden. Sowie jedoch die Bogenlampe brannte, begann das Elektrometer stetige und gleichgerichtete Ausschläge anzuzeigen.

Tabelle 3.

α	Glas $J_{\parallel}$		Glas $J_{\perp}$	
	$i = 10^{-15}$ Amp.			
0^0	20	22	24	24
10	20	24	24	23
20	20	26	23	22
30	24	28	22	20,2
40	28	32	18,5	18
50	34	36	16,5	13
60	44	49	13	10
70	28	28	—	—
80	20	16	—	—

Als erster Isolator wurde ein Plättchen aus Deckglas von der Dicke 0,18 mm untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 bis 10 und in Tabelle 8 angegeben. Als Abszisse wurden die Winkel und als Ordinate die Stromstärken aufgetragen. Die Kurven 7 und 8 sind für parallel, die Kurven 9 und 10 für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht aufgenommen.

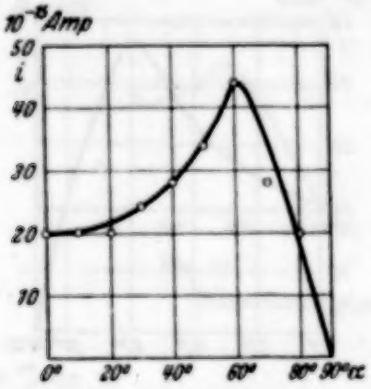


Fig. 7.

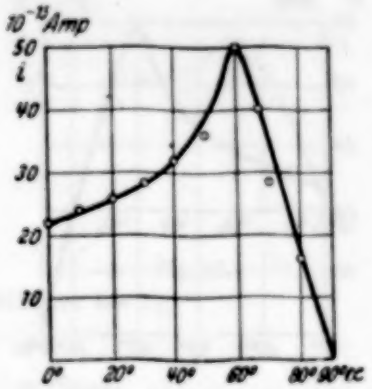


Fig. 8.

Winkelabhängigkeit an Glas bei $J_{||}$.

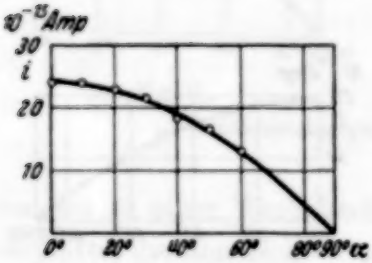


Fig. 9.

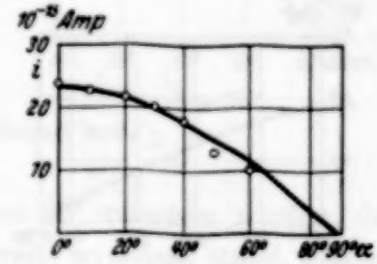


Fig. 10.

Winkelabhängigkeit an Glas bei $J_{\perp}$.

Bei Messungen mit dem variierten Rohr, wobei das Licht mit Hilfe des Wollastonprismas polarisiert wurde, ergaben sich für Glas die Kurven 11 und 12 für paralleles Licht und für senkrecht polarisiertes Licht die Kurven 13 und 14. Ihre zahlenmäßigen Werte sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

α	Glas $J_{||}$		Glas $J_{\perp}$	
	$i = 10^{-14}$ Amp.			
0°	24	21	19,2	20
10	27	—	18	19,8
20	27,5	24	16,5	18,9
30	30	29	15,3	17,7
40	35	33	12,6	16 5
50	38	40	10,5	14,1
60	49	47	7,8	11,1
70	30	27	—	—

Die Untersuchungen mit Glimmer ergaben die Kurven 15 bis 18, die genau den gleichen Verlauf wie die Glaskurven zeigen, doch ist hierbei die Intensität geringer. Ihre zahlenmäßigen Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

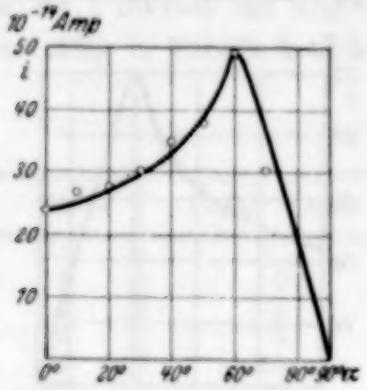


Fig. 11.

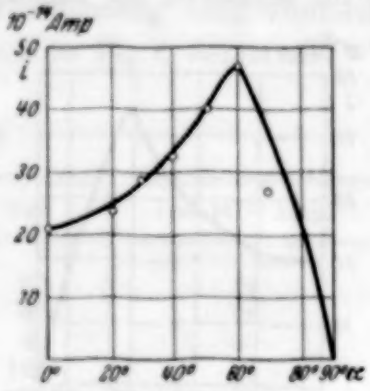


Fig. 12.

Winkelabhängigkeit an Glas bei $J_{||}$.

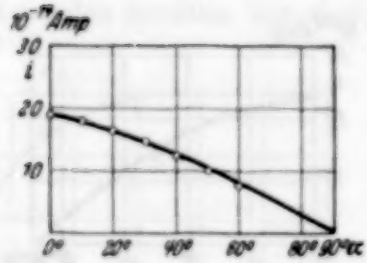


Fig. 13.

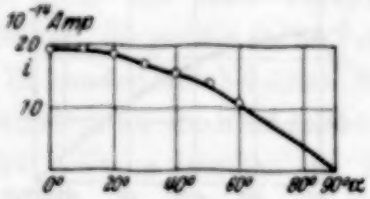


Fig. 14.

Winkelabhängigkeit an Glas bei $J_{\perp}$.

Tabelle 5.

α	Glimmer $J_{||}$		Glimmer $J_{\perp}$	
	$i = 10^{-14}$ Amp.			
0°	8,8	10	9,6	9,2
10	—	—	9,2	8,9
20	8,8	10	8,9	8,9
30	9,9	10,4	8,9	8,8
40	9,6	10,4	8,0	8,3
50	10,4	11,2	7,5	7,7
60	11,2	13,6	6,8	6,8
70	8,4	10	5,6	6,0

Die Kurven zeigen bei Beleuchtung mit parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht (vgl. 11, 12, 15, 16) einen langsamen Anstieg, bei einer Winkelstellung von ungefähr 60° ein Maximum und dann einen jähen

Abfall. Für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht zeigen die Kurven zunächst ein Maximum, das zahlenmäßig den gleichen Wert hat wie bei parallel polarisiertem Licht bei dieser Winkelstellung von 0°. Der Photostrom nimmt dann aber langsam ab. Die Ströme konnten in beiden

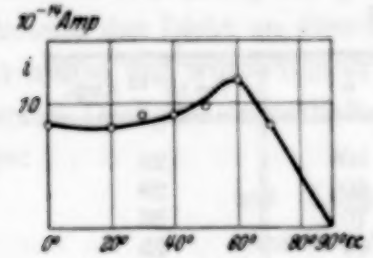


Fig. 15.

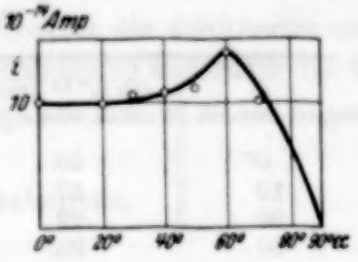


Fig. 16.

Winkelabhängigkeit an Glimmer bei $J_{\parallel}$.

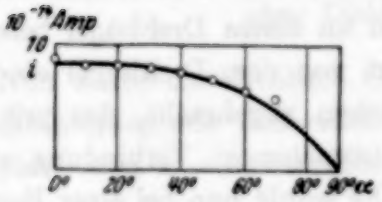


Fig. 17.

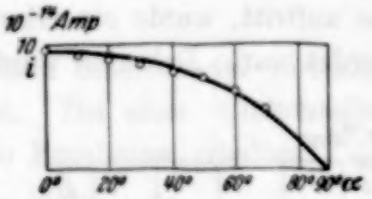


Fig. 18.

Winkelabhängigkeit an Glimmer bei $J_{\perp}$.

Fällen nur bis zu einer Winkelstellung von 80° gemessen werden, da dann die Metallplatte, die den Isolator trug, bereits so schräg stand, daß ein Teil des 2×8 mm² breiten Lichtstrahles auch auf das Metall traf und ein für diese Versuche falsches Maximum vortäuschte. Eine Kurve mit einem solchen falschen Maximum ist in Fig. 19 graphisch und in Tabelle 6 zahlenmäßig dargestellt. Die Kurven wurden deshalb von der Winkelstellung $\alpha = 80°$ an interpoliert.

Tabelle 6.

α	$i = 10^{-15}$ Amp.	α	$i = 10^{-15}$ Amp.
0°	18	70°	36
30	24	80	24
50	60	85	60
58	74	90	200
65	38		

Es wurde nun die Vermutung ausgesprochen, daß der erzielte Photoeffekt nicht in den Isolatoren auftritt, sondern daß wirksame Wellenlängen hindurchgehen und an der dahinter liegenden berußten Metallschicht

Photoelektronen auslösen. Die erhaltene Winkelabhängigkeit aber durch Reflexionsverluste an der Glasplatte vorgetäuscht würde. Es wurde zunächst eine Kurve aufgenommen, die den Photostrom an Ruß in Abhängigkeit vom Einfallswinkel zeigt (vgl. Fig. 20 und Tabelle 7).

Tabelle 7.

α	$i = 10^{-13}$ Amp.	α	$i = 10^{-13}$ Amp.
0°	30	50°	28
10	27	60	28
20	29	70	26
30	26	80	25
40	30	90	3

Um nun aber noch genauer zu prüfen, ob der Photoeffekt wirklich an Glas auftritt, wurde ein Glasplättchen an einem Drehbügel befestigt, der geerdet war. Dahinter wurde isoliert von dem Drehbügel ein Rußplättchen angebracht, das mit dem Elektrometer in Verbindung stand.

Es wurde nun bei einer Bestrahlung mit parallel polarisiertem Licht, bei einer Belichtungszeit von 60 sec bei einem Bogenstrom von 4 Amp.,

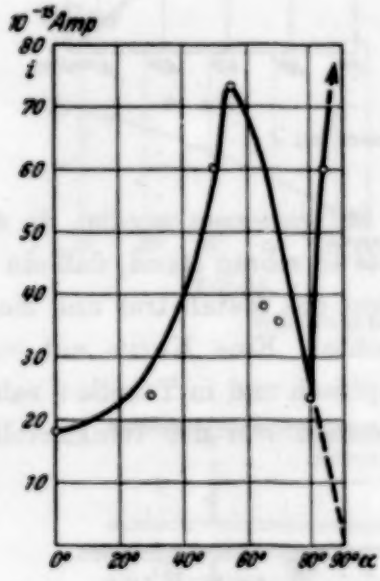


Fig. 19. Winkelabhängigkeit an Glas mit falschem Maximum bei $J_{||}$.

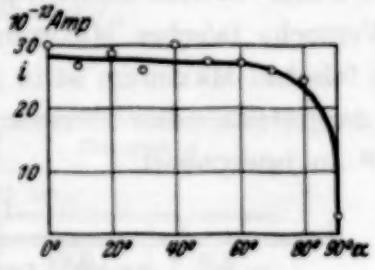


Fig. 20. Winkelabhängigkeit an Ruß bei $J_{||}$.

bei einer Voltempfindlichkeit von 10^{-3} und bei einer Winkelstellung des Isolators von 58°, so daß ein Maximum hätte auftreten müssen, folgende Tabelle erhalten:

mit Licht: 10, 12, 12, 8, 6, 5,
ohne Licht: 10, 12, 14, 7, 5, 7, } Skalenteile-Ausschlag.

Stellte man nun die drehbare Glasplatte dem einfallenden Lichtbündel parallel ($\alpha = 90^0$), so daß das Licht an der Glasplatte teilweise vorbei und direkt auf die dahinterliegende Rußschicht fiel, so erhielt man in 1 sec einen Ausschlag im Elektrometer, der größer als 60 Skalenteile war. Blieb die Meßanordnung die gleiche, so wie sie eben beschrieben wurde, d. h. konnte das Licht an dem Isolator vorbei die dahinterliegende Rußschicht treffen und wurde nun in den Strahlengang außerhalb des Vakuums ein zweites Deckglas eingeschaltet, so ergaben sich in 60 sec folgende Ausschläge:

mit Licht: 19 Skalenteile,
ohne Licht: 18 „

In 30 sec dagegen

mit Licht: 10 Skalenteile,
ohne Licht: 10 „

Nun wurde das drehbare Glas mit dem Elektrometer verbunden und die dahinterliegende Rußschicht geerdet. Bei einer Winkelstellung der Glasplatte von $\alpha = 58^0$ wurden folgende Ergebnisse erhalten:

mit Licht: 20, 25 Skalenteile,
ohne Licht: 10, 10 „ usw.

Aus Fig. 20 geht hervor, daß eine Winkelabhängigkeit an Ruß nicht zu beobachten war und aus den oben beschriebenen Versuchen folgt, daß die für den Photoeffekt an Ruß wirksamen Wellenlängen bereits vorher vom Glas absorbiert worden sind. Bei dem folgenden Versuch sollte nun einwandfrei festgestellt werden, daß der Photoeffekt und die hierbei beobachtete Winkelabhängigkeit nur und nur durch die Isolatoren selbst bedingt ist. Zu dem Zweck wurde ein Deckglasplättchen von der Größe 18×18 mm^2 durch Kathodenzerstäubung im Vakuum partiell versilbert, und zwar so, daß die Mitte unversilbert und nur der Rand metallisch leitend gemacht wurde.

Dieses Deckglasplättchen wurde wieder an dem Drehbügel befestigt, konnte aber dank des versilberten Randes seine Ladung leichter abgeben

Tabelle 8.

α	$i = 10^{-14}$ Amp.	α	$i = 10^{-14}$ Amp.
0^0	6	50^0	14
10	5,5	60	17,5
20	5,5	70	15
30	6,5		

als dies bei dem vorhergehenden Versuch der Fall war. Bei einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-4}$ Volt und bei parallel polarisiertem Licht wurden Photoströme erzielt, die in Tabelle 8 zahlenmäßig und in Fig. 21 graphisch dargestellt sind.

Die Kurve mußte schon bei einer Winkelstellung von $\alpha = 70^0$ abgebrochen werden, da bei größerer Winkelstellung schon Teile des Silbers getroffen wurden und bei dieser Empfindlichkeit sofort unmeßbar große Ausschläge im Elektrometer auftraten. Doch zeigt der Kurvenverlauf von 0 bis 70^0 genau den gleichen An- und Abstieg, wie das bei den übrigen Kurven der Fall war.

Die langwellige Grenze für Ruß, d. h. die Wellenlänge bei der zum ersten Male an Ruß Photoeffekt beobachtbar ist, muß bei kürzeren Wellen liegen als sie Glas und Glimmer durchlassen, da ja sonst auch Ströme hätten auf-

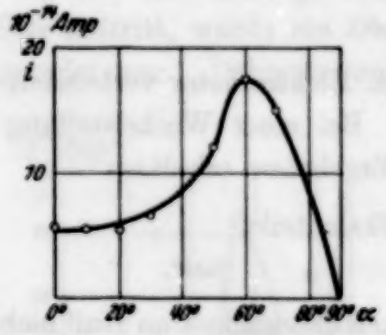


Fig. 21. Winkelabhängigkeit an versilbertem Glas bei $J_{||}$.

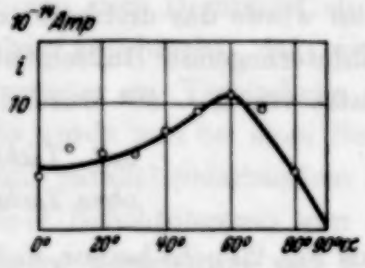


Fig. 22. Winkelabhängigkeit an Quarz bei $J_{||}$ und $J_{\perp}$.

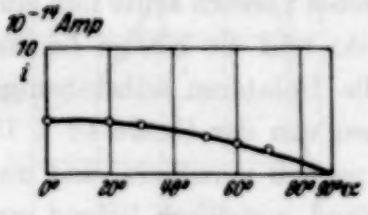


Fig. 23.

Fig. 24.

Winkelabhängigkeit an Quarz bei $J_{||}$ und $J_{\perp}$.

treten müssen, wenn ein Deckglasplättchen in den Strahlengang gestellt wurde.

Quarz aber ist sehr weit durchlässig. Die übliche Versuchsanordnung konnte also bei Quarz nicht benutzt werden. Die durchgelassenen Wellenlängen hätten durch Erzeugung von Photoströmen an Ruß die Werte fälschlich überhöht.

Deshalb wurde ein Plättchen aus geschmolzenem Quarz ($18 \times 18\,\text{mm}^2$) an dem eben verwandten Drehbügel befestigt. Die sonst dahinterliegende

berußte Metallplatte wurde auch bei diesen Versuchen fortgelassen. Die Intensität war geringer als bei den an Glas und Glimmer erzeugten Photoströmen, da ein Teil der wirksamen Wellenlängen schon durch die aufgekittete Quarzlinse absorbiert worden ist. Doch weisen auch diese Kurven (vgl. Fig. 22 bis 24 und Tabelle 9) den gleichen An- und Abstieg auf.

Tabelle 9.

α	$J_{\parallel}$	$J_{\perp}$	$J_{\perp}$ i in 10^{-14} Amp.
0°	4,3	4,0	5,9
10	6,6	—	6,0
20	6,0	4,4	6,0
30	6,0	4,0	5,6
40	8,4	—	5,8
50	9,6	3,3	5,0
60	10,8	2,6	3,0
70	9,6	2,0	3,0
80	4,8	—	1,6

Es wäre nun möglich, daß andere Lichtquellen als die benutzte Zeiss-Bogenlampe für diese Versuche günstiger wären.

Da nur ultraviolettes Licht in diesem Falle wirksam ist, konnten auch nur Lichtquellen in Frage kommen, die starkes, kurzwelliges Licht aussenden. Um das festzustellen, wurde ein Deckglasplättchen nacheinander im Kohlenbogenlicht, im Lichte einer Quarzquecksilberlampe und im Cadmiumfunkenlicht untersucht. Wie groß die Photoströme im Lichte der Zeiss-Bogenlampe waren, gibt Tabelle 4 an. Aus dem Lichte der Quecksilberlampe wurde zunächst ein Lichtbündel herausgeblendet, das der Öffnung der Bogenlampe entsprach. Der Strom, der durch dieses Licht, das parallel zur Einfallsebene polarisiert war, bei einer Winkelstellung von 58° erzielt wurde, war außerordentlich gering. Fiel das Licht unausgeblendet und unpolarisiert in das Meßrohr, so ergab sich ein Photostrom von $4 \cdot 10^{-15}$ Amp. Die bei Bogenlicht erhaltenen Ströme waren aber um eine Zehnerpotenz größer.

Der Cadmiumfunke ergab unpolarisiert und ohne Blende auch nur Ströme von 5 bis $6 \cdot 10^{-15}$ Amp., also ebenfalls um eine Zehnerpotenz kleiner als die Photoströme, die bei Bogenlampenlicht erzielt wurden.

Die Bogenlampe erwies sich also für diese Versuche am geeignetsten.

Langwellige Grenze für Glas. Um nun die wirksamen Wellenlängen des Photoeffektes an Glas festzustellen, wurde zunächst eine spektrale Zerlegung des Bogenlampenspektrums und ein Vergleichsspektrum des Quecksilberlichtes aufgenommen (vgl. Fig. 25). Dabei zeigen die Ziffern 1 und 5 das Hg-Spektrum, 2 das Bogenlampenspektrum,

3 das Bogenlampenspektrum durch ein Glasfilter hindurch aufgenommen und 4 das Bogenlampenspektrum durch ein Glimmerfilter hindurch aufgenommen. Die Bogenlampe weist im Sichtbaren ein starkes und kontinuierliches Spektrum auf, das ungefähr bis 3000 Å reicht. Bei ungefähr 2800 Å liegen nochmals einige intensive Linien, dann sind nur sehr wenige und sehr schwache Linien bis 2500 Å vorhanden. Hier treten plötzlich mehrere sehr intensive Linien auf.

Da Glas nach Fig. 25 (3.) nur Wellen hindurchläßt, die länger als 2900 Å sind und vorstehende Versuche ergaben, daß Licht, das durch

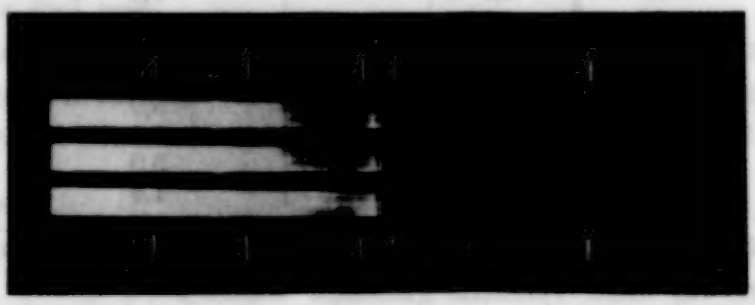


Fig. 25.
Spektrale Zerlegung des Quecksilberlichtes und der Bogenlampe.

ein Glasfilter hindurchgegangen war, keinen oder nur einen sehr geringen Photoeffekt hervorrief, so müssen wir annehmen, daß Wellen, die kürzer als 2900 Å sind, den beobachteten Photoeffekt an Glas entstehen ließen.

Bei Beleuchtung mit Bogenlicht traten die intensivsten Ströme auf, obgleich in dem Gebiet von 2900 bis 2500 kaum Linien liegen. Die für den Photoeffekt an Glas wirksamen Wellenlängen müssen also in dem Gebiet von 2500 Å an liegen. Diese Annahme wird bestätigt, denn Hg hat in diesem Gebiet neben schwachen Linien in diesem Gebiet nur die intensiven Linien 2537 und 2482 liegen. Auch das Cadmiumspektrum besitzt in diesem Gebiet nur wenige und schwache Linien. Es wird hieraus ersichtlich, weshalb gerade das Bogenlicht die intensivsten Photoströme hervorrief.

Wurde nun in den Strahlengang ein Ultraviolettfilter, das bis 2700 Å durchlässig war, gehalten, so ergaben sich für Glas bei einer Winkelstellung von 58° folgende Werte:

ohne Filter:	35	bis	40	Skalenteile Elektrometerausschläge.
mit Filter:	3	„	5	„ „
ohne Licht:	2			„ „

Bei Hg-Licht und dem Einschalten des Filters ergaben sich ebenfalls nur Ausschläge, die außerhalb der Meßgenauigkeit lagen.

Für Glas muß also die Wellenlänge, bei der zum ersten Male einwandfrei meßbar Photoeffekt auftritt, bei Wellen liegen, die kürzer als 2700 Å sind. Da Hg, das in diesem Gebiet mehrere Linien starker Intensität aufweist, nicht größere Photoströme hervorruft als die oben angegebenen, so muß die langwellige Grenze dicht bei 2500 Å liegen, genau so wie schon oben auch geschlossen wurde.

Spektrale Verteilung. Bei Versuchen mit spektral zerlegtem Licht, die der kleinen Intensitäten halber sehr schwierig waren, ergab sich aller-

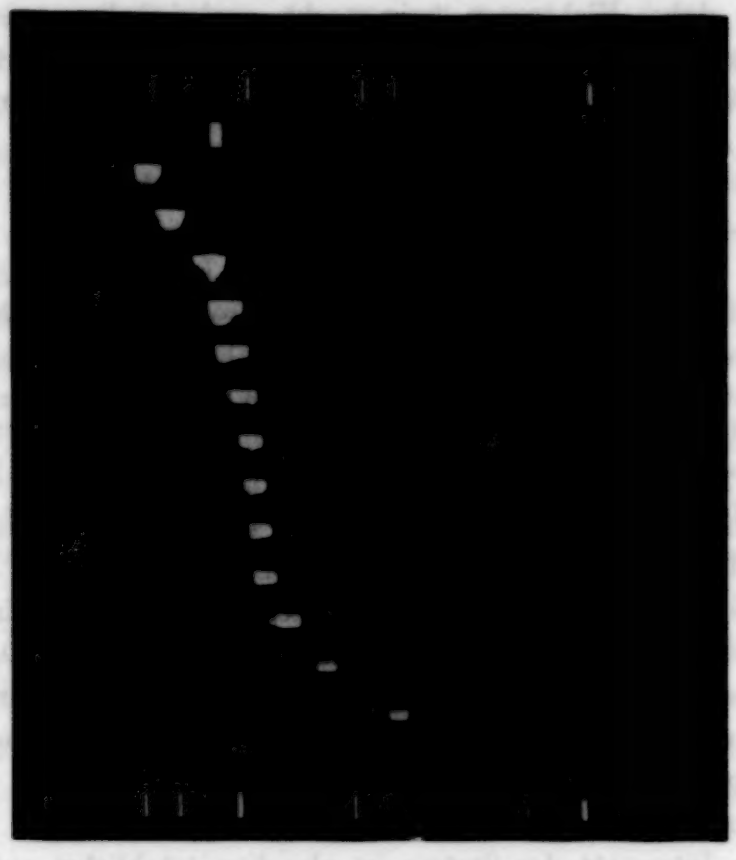


Fig. 26. Spektrale Verteilung.

dings schon ein schwacher Photostrom bei einer Wellenlänge von 3600 Å (vgl. Fig. 26). Oben und unten ist wieder das Hg-Spektrum als Vergleich angegeben. Die weißen Flecke geben Spektralbezirke an, mit denen der Isolator nacheinander bestrahlt wurde. Da aber dies Ergebnis den obigen Schlüssen zu widersprechen scheint, muß dieser Photoeffekt auf eine Natriumhaut zurückgeführt werden, die sich auf der Glasoberfläche mit der Zeit gebildet hatte.

Diskussion der Ergebnisse. Die erhaltenen Kurven (vgl. 7 bis 18, 22 bis 24) zeigen deutlich die Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Isolatoren. Da bei Metallen der vollkommen gleiche Verlauf des Photostromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auftritt (vgl. Gudden), so müssen wir schließen, daß der Vorgang bei den Isolatoren ein völlig analoger ist, wie bei den Metallen. Der Vorgang vollzieht sich in einer dünnen Oberflächenschicht, da die wirksamen Wellenlängen, die kürzer als λ' sind, wenn wir mit λ' die langwellige Grenze der Isolatoren bezeichnen, keine große Eindringungstiefe haben. Fällt nun Licht von der Frequenz ν auf einen Isolator, so werden dabei Elektronen freigemacht, wobei bekannt ist, daß die Energie der ausgelösten Elektronen von der Frequenz, nicht aber von der Intensität des Lichtes abhängt. Die Intensität beeinflußt nur die Menge der Elektronen.

Es gelten die bekannten Einsteinschen Beziehungen:

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV = h\nu - P; \qquad \frac{Q}{h\nu} = N,$$

wobei m die Masse, e die Ladung eines Elektrons, v die Geschwindigkeit, h Plancksches Wirkungsquantum, Q die auffallende Lichtintensität und P die Mindestenergie ist, die ein Elektron vom Licht erhalten muß, damit es den Isolator mit der Geschwindigkeit Null verlassen kann.

Diese Mindestenergie wird verbraucht, um das Elektron von seinem Atom abzulösen $= P_i$, und zweitens für die Austrittsarbeit $= P_a$ des Elektrons beim Verlassen des Isolators.

Da die Elektronen in Nichtmetallen sehr fest gebunden sind, so muß die Ablösearbeit vom Atom $= P_i$ sicherlich sehr groß sein. Da allgemein angenommen wird, daß nicht die normalen Gitteratome für die lichtelektrisch wirksame Lichtabsorption als verantwortlich anzusehen sind, sondern irgendwie bevorzugte, so ist sicherlich kein Grund vorhanden, diese bevorzugten Atome nicht auch in Isolatoren anzunehmen. Die immerhin geringe Intensität der Ströme ist also hauptsächlichst auf die große Ablösearbeit P_i zurückzuführen. Der Widerstand der Isolatorplatte kann kaum dafür in Frage kommen, denn die Dicke der Isolatorplatte war so gering, daß der Spannungsabfall längs der Platte vernachlässigt werden darf. Die Austrittsarbeit P_a wird, wenn sie sicherlich auch groß ist, nicht als maßgebend für die geringe Intensität der Ströme angesehen werden dürfen. Sie ist an diesen drei Isolatoren keinesfalls sehr groß, da sonst innerer Photoeffekt beobachtet werden müßte, d. h. der Photoeffekt könnte nicht außerhalb der Isolatoren in so völlig analoger Weise wie bei Metallen auftreten.

Zusammenfassung. Es wurden in dieser Arbeit die Ergebnisse der Wehnelt-Schmerwitzschen Versuche bestätigt. Die Untersuchungen wurden für Glimmer und Quarz, sowohl für senkrecht wie parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht erweitert.

Dabei ergab sich:

Fällt parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht auf eine drehbare Isolatorplatte, so entsteht ein Photostrom, der sich mit wachsendem Einfallswinkel ändert. Er nimmt von senkrechter Inzidenz an langsam zu, erreicht bei einem Winkel von 58° sein Maximum und fällt dann steil ab, bis er bei streifender Inzidenz den Wert Null hat.

Fällt senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht auf die drehbare Isolatorplatte, so hat der Photostrom zunächst den gleichen Wert wie bei Bestrahlung mit parallelem Licht, fällt dann aber langsam ab, bis er bei streifender Inzidenz gleichfalls den Wert Null hat.

Die langwellige Grenze für Glas ergab sich bei einer Wellenlänge von ungefähr 2500 Å.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich auch noch meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt danken für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und für seine ständige Anteilnahme. Auch Herrn Privatdozent Dr. Schumann möchte ich für das freundlichst zur Verfügung gestellte Perucca-Elektrometer, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung einer Stahldiffusionspumpe und Vorpumpe danken.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, den 3. November 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Bonn.)

Experimentelle Untersuchung von Gittergeistern.

Von **W. Rudolph** in Bonn.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Fünf Rowlandsche Konkavgitter des Physikalischen Instituts werden auf ihre Geistereigenschaften untersucht. Aus den gemessenen Geistern ergibt sich für vier Gitter eine Fehlerperiode von 750 Strichen, für das fünfte Gitter eine Fehlerperiode von 1000 Strichen. Die Größe der Fehlerperiode entspricht der Anzahl der Zähne im Schraubenkopf der Teilmaschine. Mit Hilfe der bekannten Fehlerperioden werden in früheren Arbeiten viele übersehene Geister nachgewiesen. — Die von der Rowlandschen Theorie vorgesehenen Kombinationsgeister (Zwischengeister) sowie Lymangeister werden nicht beobachtet.

Bekanntlich bilden die Pseudolinien, die seit Rowland als Geister bezeichnet werden, eine wesentliche Störung in den Gitterspektren, die nur in seltenen Ausnahmefällen mit Nutzen verwendet werden kann, wenn es sich darum handelt, Intensitäten abzuschätzen oder Feinstrukturen in überexponierten Linien aufzufinden. Soviel nun auch bereits über diese „Geister" publiziert worden ist[1]), lohnt sich eine erneute Untersuchung und Beschreibung, da die Praxis ein oft widerspruchsvoll scheinendes Verhalten dieser Geister zeigt. Ihr Auftreten hängt außer von der Beschaffenheit und den Periodizitäten der Gitterfurchung von dem benutzten Inzidenzwinkel ab. Scheinbar gleich starke Linien zeigen oft verschiedene Intensitäten der Geister. Endlich sind die Intensitäten der Geister verschiedener Ordnung von Fall zu Fall verschieden, wie auch das Auftreten der einzelnen von Rowland, Lyman, Runge u. a. angegebenen Klassen von Pseudolinien. Es schien daher von Interesse, mehrere auf verschiedenen Teilmaschinen geritzte und zu verschiedenen Zeiten hergestellte Konkavgitter des Bonner Instituts auf die angeführten Geistereigenschaften zu untersuchen, worüber im folgenden berichtet wird. Die Gitter stammen freilich alle schon aus älterer Zeit und sind naturgemäß ausgewählt vom Gesichtspunkt möglichst *geringer* Intensität der Geister. Es wäre von Interesse,

---

[1]) Vgl. besonders J. A. Anderson, C. Runge, W. F. Meggers u. C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 417—442, 1922; R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **48**, 497—508, 1924; E. Buchwald, Ann. d. Phys. **80**, 279—296, 1926 Sven Fagerberg, Phil. Mag. (7) **5**, 204—208, 1928.

neuerdings hergestellte Gitter zu untersuchen, die *starke* Geister liefern und die vielleicht für andere Zwecke nicht brauchbar sind. Dies war mir jedoch nicht möglich, da meines Wissens in Deutschland zur Zeit keine Gitter hergestellt werden. Endlich sei bemerkt, daß es sich ausschließlich um Konkavgitter handelt (mit Rücksicht auf den Wegfall sonstiger optischer Mittel) und daß ich die Theorie der Geister als gegeben annehme.

Die einfachste Methode, die Geisterfaktoren eines Gitters zu bestimmen, besteht darin, die Geister in Verbindung mit dem Hauptspektrum auszumessen. Zu diesem Zweck haben sich intensive Quecksilberlinien (3650, 4046 und 4358) als vorteilhaft erwiesen, die daher an fünf Rowlandschen Konkavgittern des Bonner Physikalischen Instituts in mehreren Spektralordnungen aufgenommen wurden.

Gitter I hat 6,40 m Krümmungsradius und 80897 Striche auf 13,3mal 7,5 cm^2 geteilter Fläche bei einer Dispersion von 2,54 Å/mm und befindet sich in der stabilen Abneyschen Aufstellung[1]). Das Gitter ist in allen Ordnungen sehr lichtstark und liefert im allgemeinen bei kurzen Expositionszeiten zunächst keine oder doch nur verhältnismäßig wenige Geister. Man kann indes leicht Linien mit je 30 bis 40 Geistern beobachten, wenn die Belichtungsdauer genügend ausgedehnt wird. Die Geister sind bei einem guten Gitter stets außerordentlich viel schwächer als die zugehörenden Hauptlinien und treten daher gar nicht oder kaum in Erscheinung, wenn die Hauptlinien nur mittelstark sind. Die geringe Zahl der in der Regel beobachteten Geister ist also darauf zurückzuführen, daß die Aufnahmen für die Geister zu kurz belichtet sind. Hinzu kommt für dieses Gitter noch die besondere, weiter unten zu besprechende Art des Intensitätsverlaufs im Geisterspektrum.

Das Gitter I liefert im Spektrum erster Ordnung schon nach 3 Minuten eine hinreichend exponierte Aufnahme. Von den angeführten Hg-Linien hatte dann nur die intensivste Linie 4358 je einen schwachen Geist beiderseits, obgleich die Intensität aller Linien etwa der eines normal exponierten Spektrums entsprach. Erst wenn 20 Minuten belichtet wurde, hatten auch die Linien 4046, 4077 und 4347 Geister erster Ordnung und bei 4358 erschienen noch die Geister vierter Ordnung. Trotzdem war bei keiner der starken Linien der Gruppe 3650 eine Spur von Geistern zu entdecken. Nach veränderter Spaltaufstellung zeigte jedoch auch diese Gruppe zahlreiche Geister. Deren Auftreten kann also, da die Belichtungszeiten

[1]) H. Konen, ZS. f. wiss. Photogr. 1, 325—342, 1903.

gleich waren, seinen Grund nur in der Änderung der Spaltstellung haben. Mit dem Spalt wurde der Einfallswinkel der auf das Gitter fallenden Strahlen geändert, wodurch in Übereinstimmung mit der Rowlandschen Theorie[1]) auch die Intensität der Geister, die vorher Null war, eine andere wurde.

Aber auch wenn man diese Fälle des „kritischen Inzidenzwinkels" ausnimmt, haben nicht alle Linien, die scheinbar gleiche Intensität haben, in gleicher Weise Geister. Dies beruht jedoch auf einer Täuschung. Denn bekanntlich läßt sich weder mit bloßem Auge noch mit der Lupe mit Sicherheit über die Gleichheit der Maximalintensität zweier verschieden aussehender, z. B. verschieden breiter Linien entscheiden, sobald nicht besonders günstige Umstände zu Hilfe kommen. Man kann also bei sonst gleichen Bedingungen umgekehrt das Auftreten von Geistern zur Beurteilung von relativen Intensitäten benutzen. Bei geeignetem Inzidenzwinkel haben in Wahrheit alle Linien Geister, wenn sie durch hinreichend lange Belichtungszeiten genügend intensiv sind.

Besonders auffällig bei manchen Aufnahmen ist ein kontinuierlicher Untergrund von bandenähnlicher Struktur bei den intensivsten Linien, der von Hagenbach und Konen[2]), später von Wendt[3]) und in neuerer Zeit auch von Lacroute[4]) und von Wood[5]) beschrieben wurde. Da die betreffenden Hg-Linien eine stark ausgeprägte Komponentenzerlegung aufweisen, liegt es nahe, Geister von Satelliten zu vermuten. Wenn, wie die Theorie behauptet, die Geister eine schwächere Wiedergabe ihrer Hauptlinie sind, so muß sich natürlich auch die Feinstruktur übertragen. Dabei kommt es leicht zu Überlagerungen oder einer solchen Dichte von Linien in der Umgebung der Hauptlinie, daß ein nahezu kontinuierlicher Untergrund vorgetäuscht wird, der nur an den Intensitätsschwankungen noch die Linien erkennen läßt.

Auf einer ausgemessenen Aufnahme sind — durch den weiten Abstand der Hauptlinien gut voneinander getrennt — drei Hauptgeistergruppen zu unterscheiden, von denen die zu 4046 und 4358 gehörenden Gruppen aus-

---

[1]) H. A. Rowland, Phil. Mag. (4) **35**, 397—419, 1893; H. S. King, Astrophys. Journ. **17**, 239—242, 1903.

[2]) A. Hagenbach u. H. Konen, ZS. f. wiss. Photogr. **1**, 342—346, 1903.

[3]) G. Wendt, Ann. d. Phys. (4) **37**, 535—560, 1912.

[4]) P. Lacroute, C. R. **194**, 1803—1805, 1932.

[5]) R. W. Wood, Phys. Rev. (2) **40**, 1038, 1932.

gemessen wurden. Nach der Theorie haben die Rowlandgeister die scheinbaren Wellenlängen

$$\lambda_g = \lambda\left(1 \pm \frac{k\lambda}{p\,n}\right) \qquad (k = 1, 2, 3 \ldots),$$

woraus der periodische Fehler p des Gitters zu berechnen ist.

Die Messungen ergaben

für $\lambda =$	4046,56	$\Delta\lambda =$ 5,39	und	$p =$ 750,7
	4077,82	5,43		750,9
	4358,342	5,812		749,88

Das benutzte Gitter I hat also eine Fehlerperiode von 750 Strichen, mit deren Hilfe sich nun die Lage der Geister auch genau berechnen läßt. Die in der Messung noch nicht identifizierten Linien können dann leicht in die Geistergruppen eingeordnet werden. Wie Tabelle 1 zeigt, weichen Messungen und berechnete Geisterwerte oft um mehrere Hundertstel Å voneinander ab, besonders, wenn die Linien sehr schwach oder sehr stark sind oder aber von benachbarten Linien überstrahlt werden.

Tabelle 1. Gruppe 4358.

J	$\lambda_{gemessen}$	$\lambda_{berechnet}$	Gruppe	Bemerkungen
1-	—	4213,067	A	zu schwach
1-	—	18,878	A	zu schwach
1	4224,69	24,689	A	
1	30,55	30,500	A	
1-	—	36,311	A	zu schwach
1-	—	42,122	A	zu schwach
1	47,94	47,933	A	
1-	—	53,744	A	zu schwach
2	59,57	59,555	A	
3	65,34	65,366	A	
3	71,16	71,177	A	
4	76,99	76,988	A	
7	82,812	82,799	A	
5	88,610	88,610	A	
7	94,423	94,421	A	
6	4300,226	4300,232	A	
1-	—	01,127	B	zu schwach
9	06,040	06,043	A	
1	06,98	06,923	B	diffus
4	11,85	11,854	A	
1	12,7	12,720	B	diffus, schwach
2	16,09	16,090	C	
7	17,670	17,665	A	
1	18,4	18,517	B	diffus, schwach
1	20,47	20,468	D	diffus
0	—	21,876	C	fehlt
8	23,471	23,476	A	

J	$\lambda_{gemessen}$	$\lambda_{berechnet}$	Gruppe	Bemerkungen
3	4324,315	4324,313	B	
1	26,22	26,259	D	diffus
1-	—	27,661	C	zu schwach
6	29,282	29,287	A	
1-	—	30,110	B	zu schwach
2	31,9	32,051	D	diffus
4	33,4	33,447	C	diffus
10	35,087	35,098	A	
1-	—	35,906	B	zu schwach
0	—	37,842	D	fehlt
30	**4339,223**		C	**HL. 4339,233**
?	—	40,909	A	wird überstrahlt
3	41,708	41,703	B	
9	**4343,634**		D	**HL. 4343,634**
2	45,0	45,018	C	wird überlagert
?	—	46,720	A	stark überstrahlt
40	**4347,501**		B	**HL. 4347,500**
2	49,425	49,425	D	
1	50,809	50,804	C	
10	52,529	52,531	A	
2	53,29	53,296	B	
1	55,20	55,217	D	
1	56,62	56,589	C	schwach
60	**4358,34**		A	**HL. 4358,342**
2	59,096	59,092	B	
2	60,97	61,008	D	
2	62,33	62,375	C	
10	4364,154	4364,153	A	
?	—	64,889	B	wird überstrahlt
1-	—	66,800	D	zu schwach
1	68,2	68,161	C	
8	69,970	69,964	A	
3	70,69	70,686	B	
1	72,65	72,591	D	
2	74,01	73,946	C	
3	75,770	75,775	A	
0	—	76,483	B	fehlt
1-	78,5	78,383	D	
1-	—	79,732	C	zu schwach
10	81,584	81,586	A	
6	87,379	87,397	A	
5	93,214	93,208	A	
4	99,024	99,019	A	
2	4404,831	4404,830	A	
8	10,640	10,641	A	
4	16,445	16,452	A	
5	22,260	22,263	A	
4	28,104	28,074	A	
6	33,916	33,885	A	
5	39,690	39,696	A	
3	45,506	45,507	A	
3	51,314	51,318	A	
1	57,13	57,129	A	
1-	62,93	62,940	A	
2	68,756	68,751	A	

Von besonderem Interesse für die Untersuchung des Geisterspektrums ist die *Intensitätsverteilung*. Neben der unverkennbaren Symmetrie zwischen der Hauptlinie und ihren Geistern fällt zunächst die verhältnismäßig große Intensität der Geister vierter Ordnung auf, die der Intensität der Geister erster Ordnung nicht viel nachsteht. Die Geister zweiter und dritter Ordnung sind, wie auch alle übrigen Geister von höherer Ordnung sehr schwach und auf normal belichteten Platten meistens nicht zu sehen.

Genauen Aufschluß über diesen Intensitätsverlauf, der für jedes Gitter charakteristisch ist, erhält man erst durch die Mikrophotometeraufnahme[1]) (Fig. 1).

Auf der Abszisse sind außer den Wellenlängen der Hauptlinien nur die Geister von λ 4358 (Gruppe A) angegeben, um damit die Symmetrie des Geisterspektrums besonders hervortreten zu lassen.

Offensichtlich sind die Intensitäten der Hauptlinien in der Kurve falsch angezeigt. Die Linien sind außerordentlich viel stärker als etwa die Geister bei 4352 und 4364, denen sie nach der Kurve fast gleich zu sein scheinen. Diese Fehler sind durch die Empfindlichkeitsgrenze des Photometers bedingt, die an den erwähnten Stellen erreicht wird, und müssen in Kauf genommen werden, wenn nicht bei verminderter Empfindlichkeit der übrige Teil der Kurve erheblich in Mitleidenschaft gezogen werden soll. Die Kurve liefert für die zu 4358 gehörenden Geister folgende Werte (natürlich nur relative Schwärzungen).

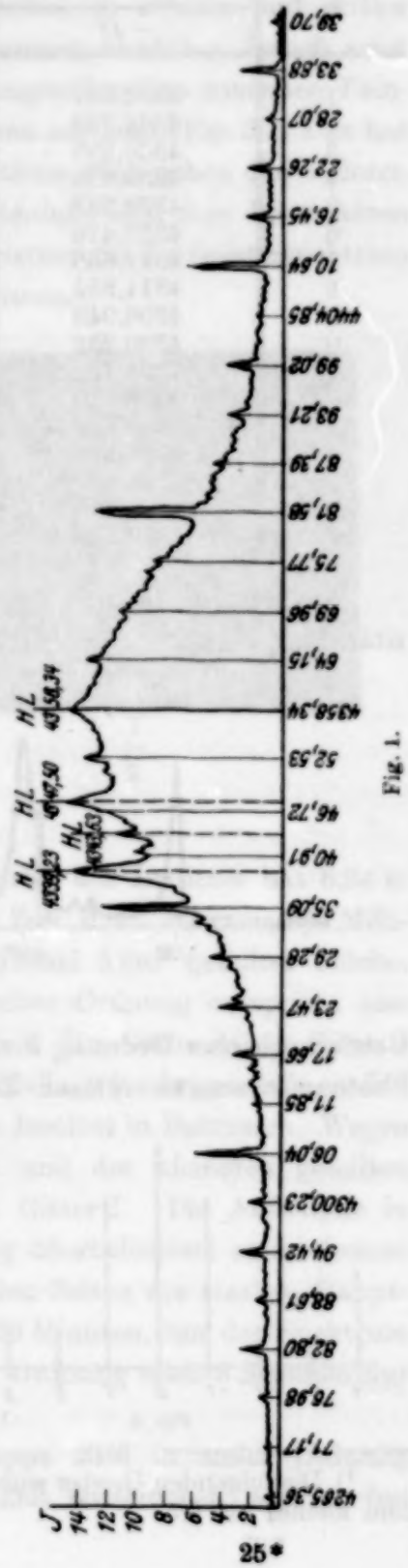


Fig. 1.

[1]) Für das Photometrieren meiner Platten bin ich Herrn cand. phys. W. I. Müller zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

k	4358,342			
	$-\Delta\lambda$	J	J	$+\Delta\lambda$
1	4352,531	13,8	13,7	4364,153
2	4346,720	12,0	11,6	4369,964
3	4340,909	9,1	9,0	4375,775
4	4335,098	12,5	13,0	4381,586
5	4329,287	5,0	4,9	4387,397
6	4323,476	4,5	4,2	4393,208
7	4317,665	3,4	3,8	4399,019
8	4311,854	2,0	1,8	4404,830
9	4306,043	6,1	6,4	4410,641
10	4300,232	2,2	2,4	4416,452
11	4294,421	2,8	2,5	4422,263
12	4288,610	1,8	1,3	4428,074
13	4282,799	2,8	3,0	4433,885
14	4276,988	1,5	1,8	4439,696
15	4271,177	0,8	1,0	4445,507
16	4265,366	1,1	1,3	4451,318
17	4259,555[1])	0,5	0,5	4457,129[1])

Aus der Tabelle geht die Symmetrie des Geisterspektrums nach Intensität klar hervor. Die geringen Abweichungen in den Intensitäten bei

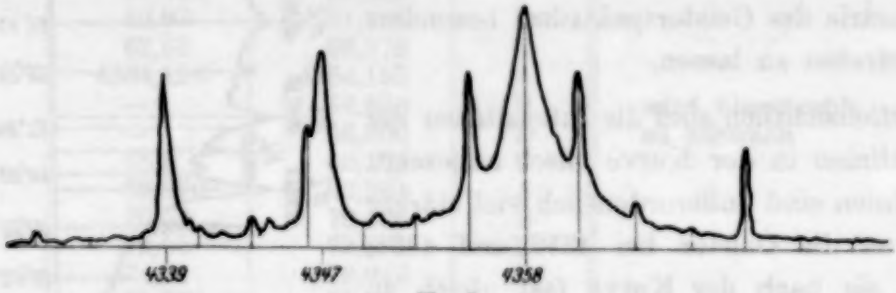


Fig. 2.

Geistern gleicher Ordnung k sind durch Stromschwankungen während des Photometrierens zu erklären. Die Intensitäten der Geister sind mit steigender Ordnungszahl k, d. h. mit wachsender Entfernung von der Hauptlinie, monoton abnehmend, doch ist bemerkenswert, daß diese Monotonie an einigen Stellen unterbrochen wird. Diese Schwankungen im regelmäßigen Intensitätsverlauf sind charakteristisch für dieses Gitter und müssen, wie

Fig. 3.

[1]) Die folgenden Geister wurden nicht mehr photometriert; ihre Intensitäten sind kleiner als 0,5.

alle Intensitätseigenschaften des Gitters, auf die Furchenform zurückgeführt werden.

Der Intensitätsverlauf des Geisterspektrums in zweiter und dritter Ordnung ist dem der ersten Ordnung vollkommen ähnlich. Jedoch zeigt die Platte wegen der viel kürzeren Belichtungszeit neben manchen Feinheiten die Feinstruktur nicht — oder nur ganz minimal (Fig. 2). Das hat zur Folge, daß die Geister der starken Hauptlinie 4358 neben den anderen Hauptlinien das Bild allein beherrschen; jedenfalls sind ihre Intensitäten nicht durch Überlagerung gefälscht. Charakteristisch für das Geisterspektrum des Gitters I ist also folgendes Intensitätsschema:

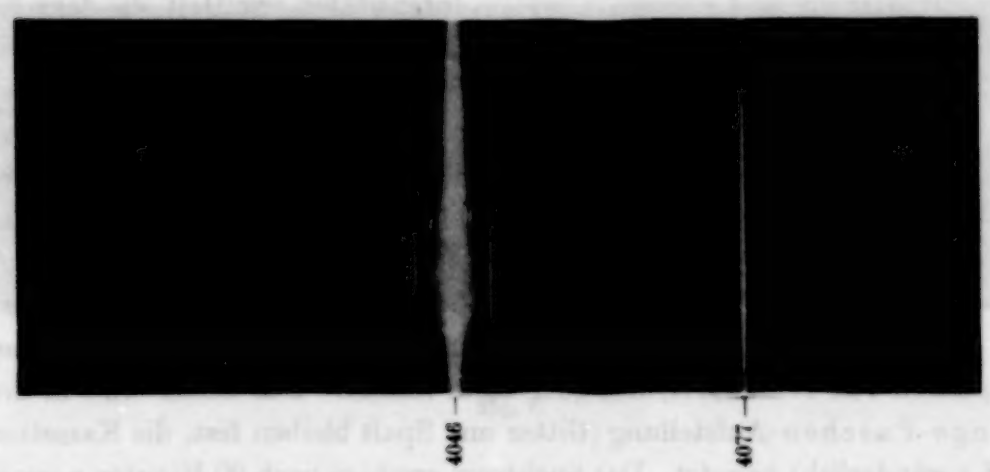


Fig. 4.

Gitter II. Ein zweites großes Konkavgitter des Instituts hat 6,34 m Krümmungsradius und 20000 Linien je engl. Zoll, d. h. 787 Linien je Millimeter, im ganzen etwa 110000 Linien auf 15 mal 5 cm^2 geteilter Fläche. Seine Dispersion beträgt 1,96 Å/mm, in zweiter Ordnung entspricht also einem Millimeter ungefähr eine Ångströmeinheit. Das Gitter ist wie Gitter I in Abneyscher Aufstellung und stammt ebenfalls, wie übrigens alle großen Gitter des Instituts, aus dem Rowlandschen Institut in Baltimore. Wegen der größeren Strichzahl pro Längeneinheit und der kleineren geteilten Fläche ist es bedeutend lichtschwächer als Gitter I. Die Aufnahme in erster Ordnung ist bei 80 Minuten nur wenig überbelichtet; es erscheinen nur die ersten vier oder fünf Geister zu beiden Seiten der starken Hauptlinien. In zweiter Ordnung genügen schon 50 Minuten, um das Spektrum ebenso stark zu erhalten, während in dritter Ordnung nach 3 Stunden nur die beiden ersten Geister auftreten.

Genau untersucht wurde nur die Gruppe 4046 in erster Ordnung (Fig. 4), die sich durch große Übersichtlichkeit auszeichnet, weil sie frei

von Überlagerungen durch andere Geistergruppen ist. Der Abstand der Geister beträgt $\Delta\lambda = 4{,}046$ Å, woraus sich die Fehlerperiode des Gitters mit 1000 Strichen ergibt. Die Berechnung der scheinbaren Wellenlängen der Geister aller Linien läßt sich nun mühelos durchführen.

Der Intensitätsverlauf des Geisterspektrums hat für dieses Gitter *nicht dieselben* charakteristischen Merkmale, wie sie bei Gitter I etwa in den starken Geistern vierter Ordnung zu beobachten waren. Vielmehr werden, wie es auch normalerweise zu erwarten ist, die Geister mit zunehmendem Abstand von der Hauptlinie immer schwächer. Aus der Kurve wurden wie früher die relativen Intensitäten ermittelt, die dann für das Geisterspektrum des Gitters II folgendes Bild ergeben:

Fig. 5.

Gitter III ist mit 6,59 m Krümmungsradius das größte Konkavgitter, welches das Institut besitzt. Es hat 16000 Linien je engl. Zoll, d. h. 630 Linien je Millimeter, im ganzen 110000 Linien, bei einer Dispersion von etwa 2,4 Å/mm oder 0,391 mm/Å. Das Gitter wird in der Runge-Paschen-Aufstellung (Gitter und Spalt bleiben fest, die Kassetten sind veränderlich) benutzt. Das Spektrum erschien nach 20 Minuten normal und mit nur wenigen Geistern, nach 50 Minuten aber schon stark überbelichtet mit etwa 15 bis 20 Geistern bei den stärksten Linien. Die Messungen ergaben für den Abstand der Geister.

bei	3650,146	den	Abstand	± 2,43 Å
„	3654,833	„	„	± 2,43 Å
„	3663,276	„	„	± 2,44 Å
„	4046,563	„	„	± 2,698 Å
„	4077,828	„	„	± 2,72 Å
„	4339,233	„	„	± 2,89 Å
„	4347,500	„	„	± 2,90 Å
„	4358,342	„	„	± 2,91 Å

Daraus folgt eine Fehlerperiode von 750 Strichen. Die Übereinstimmung mit Gitter I wird ergänzt durch die gleichartigen Intensitätsverhältnisse im Geisterspektrum. Die Photometerkurve scheint im wesentlichen mit der entsprechenden Kurve für Gitter I identisch zu sein. Es gilt also hier dasselbe Intensitätsschema (Fig. 3). Selbst der Abstand der Geister ist derselbe, obwohl die Dispersion der Hauptspektren für beide Gitter eine andere ist.

Bei den bisher betrachteten Konkavgittern läßt sich das Geisterspektrum wegen der großen Dispersion leicht übersehen. Schwieriger wird die Identifizierung der Linien und Geister bei Gittern mit geringer Dispersion. Hauptlinien und Geister rücken dann enger zusammen, und die große Intensität der starken Geister begünstigt außerordentlich die Verwechslung von wahren und falschen Linien.

Gitter IV hat 3,15 m Krümmungsradius und 5,5 Å/mm Dispersion und ist nach Abney aufgestellt. An diesem Gitter wurde in drei Ordnungen photographiert. In dem sehr unübersichtlichen Geisterspektrum läßt nur

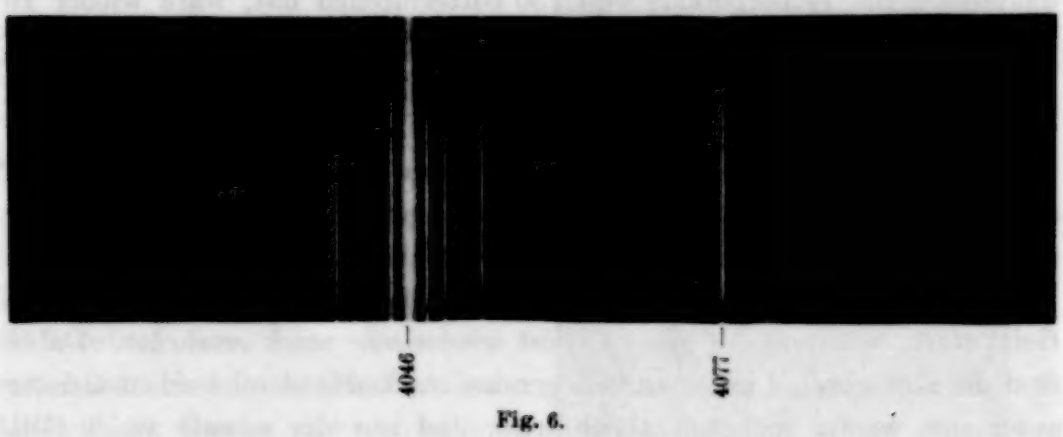


Fig. 6.

in der ersten Ordnung die Gruppe 4046 den symmetrischen Aufbau deutlich erkennen. Einen besseren Überblick ermöglicht eine Aufnahme in dritter Ordnung (Fig. 6).

Die Gruppe 4046 lieferte für den Abstand der Geister $\frac{4046{,}653}{3}$ $= 1{,}798$ Å. Daraus folgt $p = 750$.

Im Spektrum dritter Ordnung erscheinen hier die Linien 5769,60, 5789,690 und 5790,66 der *zweiten* Ordnung und die Linien 3125,663, 3131,546 und 3131,837 der *vierten* Ordnung, die sich durch Multiplikation der Meßwerte mit $^2/_3$ und $^3/_4$ sehr einfach identifizieren lassen. Den Geisterabstand bekommt man dann für λ 5769,60 mit

$$\Delta\lambda = \frac{3}{2}\cdot\left(\pm k\cdot\frac{3846{,}40}{750\cdot 3}\right) = \frac{3}{2}\cdot 1{,}70 = 2{,}55\text{ Å}.$$

Bei der Umrechnung von der dritten auf die vierte Ordnung hat man entsprechend mit $^3/_4$ zu multiplizieren, z. B.

$$\Delta\lambda = \frac{3}{4}\cdot\left(\pm k\cdot\frac{4175{,}7}{750\cdot 3}\right) = 1{,}392\text{ Å}.$$

So erhält man für die auf der Platte beobachteten Hauptlinien:

Ordnung des Spektrums	λ	$\Delta\lambda$	Ordnung des Spektrums	λ	$\Delta\lambda$
2.	5769,60	2,55	4.	3125,663	1,389
2.	5789,690	2,57	4.	3131,546	1,392
2.	5790,66	2,57	4.	3131,837	1,392
3.	4046,563	1,798	3.	4347,500	1,932
3.	4077,828	1,812	3.	4358,342	1,934

Weniger deutlich ist für diese Aufnahme der Intensitätsverlauf. Da das Gitter die Fehlerperiode von 750 Gitterfurchen hat, wäre wieder zu erwarten, daß der Intensitätsverlauf des Geisterspektrums derselbe ist, wie ihn die Gitter I und III hatten. Bei der Aufnahme in erster Ordnung scheint dies zunächst auch der Fall zu sein. Die Intensitätskurve (Fig. 7) nimmt als Ganzes gesehen von der Hauptlinie ausgehend zuerst monoton ab. Die Geister vierter Ordnung sind dann, genau wie früher, wieder sehr stark. Vom früheren Verlauf abweichend sind dann, wie das photometrische Bild zeigt, der sechste und achte Geist schwach und der fünfte und siebente Geist stark, während der neunte Geist wieder *sehr* stark erscheint. Dabei sind die abwechselnd aufeinanderfolgenden starken und schwachen Geister unter sich wieder monoton abnehmend, und nur der neunte Geist fällt durch größere Intensität auf. Die sich anschließenden Geister von höherer Ordnung werden dann in unregelmäßigen Schwankungen immer schwächer.

Weit größer noch ist der Unterschied gegen die Gitter I und III im Intensitätsverlauf beim Spektrum zweiter, besonders aber dritter Ordnung. Hier ist schon von den Geistern zweiter Ordnung ab der normale Verlauf gestört, und vor allem fällt eine gewisse Unsymmetrie auf: die Geister $+k$ und $-k$ haben durchaus nicht immer die gleiche Intensität. Vielmehr gewinnt man aus der Intensitätskurve das folgende Bild:

Bekanntlich werden Intensitätseigenschaften von Beugungsgittern auf die *Form* der Gitterfurchen zurückgeführt, die ihrerseits von der Teilmaschine bestimmt wird. Wenn nun schon Unterschiede zwischen verschiedenen Gittern auftreten, die ja von verschiedenen Maschinen herrühren können oder sonst unter anderen Bedingungen hergestellt sein mögen, so ist doch für alle Ordnungen desselben Gitters der gleiche oder wenigstens ein ähnlicher Intensitätsverlauf zu erwarten. Da dies auch im allgemeinen beobachtet wird, so ist nicht einzusehen, warum in diesem Falle das Geisterspektrum in dritter Ordnung einen anderen Intensitätsverlauf zeigt wie in der ersten. Besonders erschwert ist die Beantwortung dieser Frage auch

dadurch, daß irgendwelche anderen Anhaltspunkte für diese Unregelmäßigkeiten offenbar nicht gegeben sind.

Gitter V mit 1 m Radius befindet sich in Rowlandscher Aufstellung: der Spalt ist fest, Gitter und Kamera, die durch eine Stange miteinander verbunden sind, lassen sich auf zwei zueinander senkrechten Zeißschienen bewegen. Das Gitter hat normale Dispersion, 8,4 Å in zweiter Ordnung entsprechen einem Millimeter bzw. auf 10 Å kommen 1,19 mm.

Bei den Aufnahmen zeigt sich Übereinstimmung mit Gitter I und Gitter III, die besonders im Intensitätsverlauf des Geisterspektrums zum Ausdruck kommt (Fig. 9). Der Abstand der Geister, der sich schon aus Vergrößerungen mit 2,7 und 2,9 Å wenigstens angenähert durch Interpolation bestimmen läßt, ist — auf den verkleinerten Maßstab bezogen — derselbe wie früher, so daß sich auch für Gitter V die Fehlerperiode mit 750 Linien ergibt. Der Intensitätsverlauf entspricht dem für Gitter I gegebenen Schema.

Die Untersuchung der fünf Gitter ergibt also, daß die Fehlerperiode nicht nur für den Ort, an dem die Geister auftreten, charakteristisch ist, sondern auch für ihre Intensität. Man kann annehmen, daß die Gitterfurchen neben den periodischen Schwankungen ihrer Abstände auch eine periodische Änderung ihrer

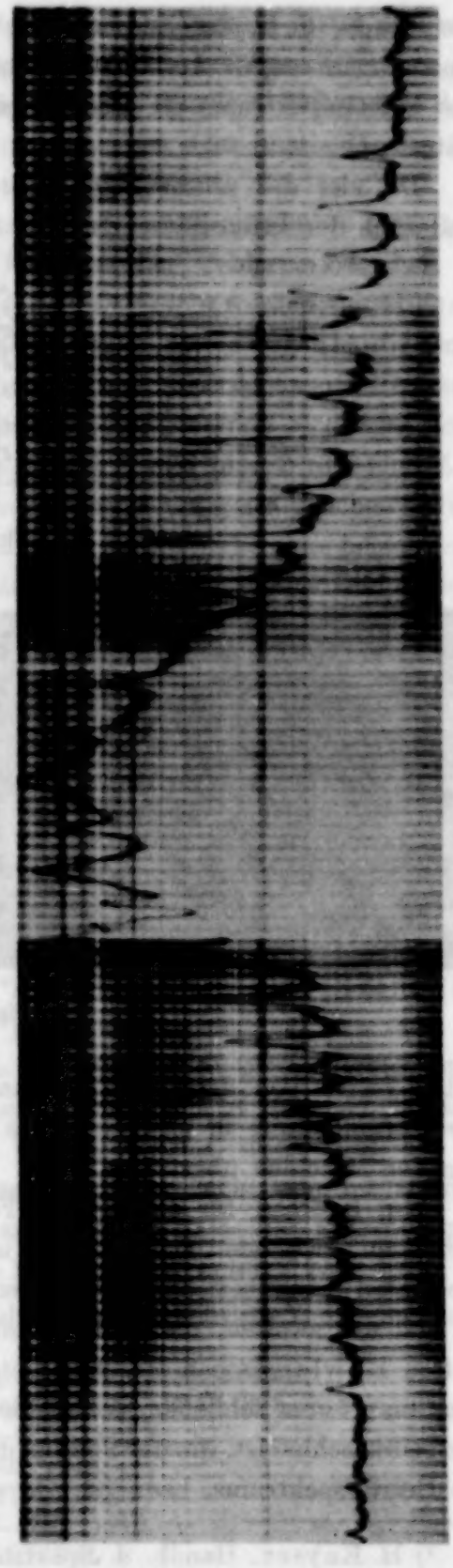


Fig. 7.

Amplitude, d. h. der Furchentiefe, aufweisen und daß beide Fehler zueinander in engem ursächlichen Zusammenhang stehen. Das Aussehen des Geisterspektrums ist also schon mit der Periode des Teilungsfehlers festgelegt.

Da vier der untersuchten Gitter die Fehlerperiode $p = 750$ haben und auch der Intensitätsverlauf im Geisterspektrum derselbe ist, da diese

Fig. 8.

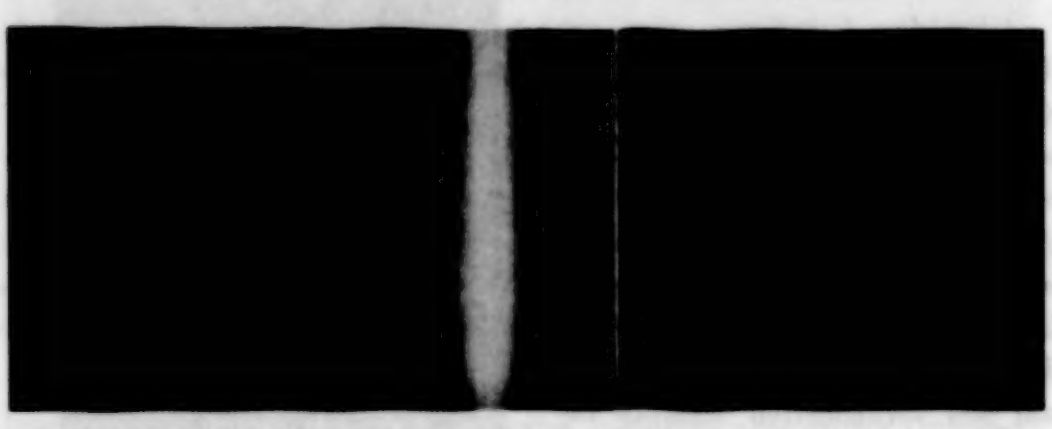


Fig. 9.

Gitter ferner von derselben Teilmaschine geteilt wurden, folgt, daß mit der Normalteilung in gleicher Weise die Fehlerteilung, die Fehlerperiode, von der Maschine übertragen wird.

Von Interesse für die Art des Teilungsfehlers erscheinen hier die Beziehungen zwischen Teilmaschine und Geisterspektrum, die sich aus Rowlands Angaben über seine drei Teilmaschinen ergeben[1]). Gitter II ist von der zweiten, die übrigen untersuchten Gitter aber sind von der dritten Rowlandschen Maschine geteilt worden. Aus Kaysers Angaben kann man ferner schließen, daß es die Anzahl der Zähne im Schraubenkopf der Teilmaschine ist, die die Periode des Teilungsfehlers, also die Grundzahl des Geisterspektrums, bedingt. Da von der Anzahl der Zähne aber auch

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie Bd. 1.

die Anzahl der pro Zoll geteilten Gitterstriche abhängt, so bietet nun umgekehrt das Geisterspektrum die Möglichkeit, die Art des Gitters zu erkennen, mit dem das Spektrum aufgenommen wurde. Selbst aus dem Intensitätsverlauf des Geisterspektrums allein ist man imstande, die Art des Gitters zu erkennen[1]).

Übersehene Geister. Die gewonnenen Ergebnisse müssen es gestatten, die praktische Bedeutung, die die Kenntnis der Fehlerperiode hat, an Beispielen wirklich zu erproben. Es soll daher versucht werden, mit Hilfe der bekannten Zahl p übersehene Geister nachzuweisen, die sicherlich häufig genug in dem reichlich vorliegenden spektroskopischen Material anzutreffen sind.

Freilich — und das soll gleich vorweg betont werden — *absolut sicher* entscheiden kann bei der Frage: Geist oder reelle Linie? nur eine Aufnahme desselben Spektrums in einer anderen Ordnung am gleichen Gitter. Denn es wäre doch immer möglich, daß genau an die Stelle eines berechneten Geistes auch eine Hauptlinie fällt, die zufällig dasselbe Aussehen und dieselbe Intensität hat. Beispiele hierfür nennt in größerer Zahl Burns[2]), der trotz aller Vorsicht noch viele Geister übersehen zu haben glaubt. In solchen selteneren Fällen würde erst eine Aufnahme in anderer Ordnung jeden Zweifel beseitigen.

Zur Prüfung auf übersehene Geister kommen hier natürlich nur die *Bonner* spektroskopischen Arbeiten in Betracht. Und auch dabei müssen wenige Beispiele genügen, die Bedeutung der bekannten Fehlerperiode darzutun. Übersehene Geister, d. h. Geister, die als Hauptlinien angesehen und in den Tabellen vermerkt sind, fand ich in den Arbeiten von Hoeller (Baryum)[3]), Weigand (Molybdän)[4]), Fuchs (Mangan)[5]), Krebs (Kobalt)[6]) und Puhlmann (Molybdän)[7]).

Die Geister bei Krebs sind schon von Dhein[8]) ausgiebig herausgestellt worden, so daß ich auf diese Arbeit nicht mehr einzugehen brauche. Hoeller und Fuchs haben nur wenige Geister übersehen, die angesichts der großen Zahl von gemessenen Linien nicht sehr ins Gewicht fallen. Die Spektren Hoellers sind an Gitter III ($p = 750$) aufgenommen, während Fuchs an Gitter II ($p = 1000$) photographiert hat. Die von

[1]) Hiernach ist 16000 Striche/Zoll die Teilung des Gitters V, die sonst durch keinerlei Anhaltspunkte gegeben ist.

[2]) K. Burns, ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 207—235, 1913.

[3]) V. Hoeller, ZS. f. wiss. Photogr. **6**, 217—234, 1908.

[4]) C. Weigand, ebenda **11**, 261—276, 1912.

[5]) H. Fuchs, ebenda **14**, 239—248, 1915.

[6]) A. Krebs, ebenda **16**, 292—321, 1917.

[7]) M. Puhlmann, ebenda **17**, 97—131, 1918.

[8]) F. Dhein, ebenda **19**, 289—335, 1920.

Hoeller mitgemessenen Geister sind: 6514,552, 6488,583, 6479,888; die zugehörige Hauptlinie ist 6497,278; ferner bei 6142,045 die Linie 6174,767. An anderen Stellen sind Geister wohl wahrscheinlich, lassen sich aber rechnerisch nicht sicher nachweisen.

Bei Fuchs fand ich

Hauptlinie	Geister	
6021,787	6027,829	6015,812
6016,636	6022,662	6010,658
6013,484	6019,546	6007,507
5481,395	5486,847?	
5420,368	5425,760?	

Eine eingehendere Betrachtung erfordern indessen die Ergebnisse von Weigand und Puhlmann, die beide das Molybdänspektrum ausgemessen haben. Dabei wurden von Weigand etwa 50, von Puhlmann sogar mehr als 300 Geister als echte Linien mitgemessen, so daß man annehmen muß, daß hier das Auftreten der Geister überhaupt übersehen wurde.

Weigand benutzte, wie in Übereinstimmung mit seinen Angaben aus den mitgemessenen Geisterspektren hervorgeht, das von mir mit III bezeichnete Gitter (6,59 m, 16000 Striche, $p = 750$). Man erkennt — wie das auch aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht — sehr gut das charakteristische Intensitätsschema: der dritte Geist fehlt immer, manchmal auch der zweite, während die Geister erster und vierter Ordnung stets mitgemessen wurden. Die Ordnung des photographierten Spektrums wird nicht angegeben, doch folgt aus dem Geisterspektrum der meisten Linien, daß die zweite Ordnung aufgenommen wurde.

Bestimmt man für eine intensive Linie (Geister haben bei Weigand schon die Linien der Intensität 5) die zugehörigen Geisterwerte, so zeigt ein Vergleich mit der Weigandschen Tabelle, ob Geister mitgemessen wurden oder nicht.

Beispiel: Für 4731,450 ist $\Delta\lambda = \frac{4731{,}450}{750 \cdot 2} = 3{,}154$. Also folgt:

k	λ_G berechnet	Weigand	J
−4	18,834	18,852	1
−3	21,988		
−2	25,142	25,111	1
−1	28,296	28,243	1
0	**4731,450**	HL.	10
1	34,604	34,571	1
2	37,758	37,916?	1 *u*
3	40,912		
4	44,066	44,043	2

Aus der von Weigand angegebenen Wellenlänge der Hauptlinie ergeben sich, wie das Beispiel zeigt, Geisterwerte, die von den gemessenen zum Teil erheblich abweichen. Dennoch sind die der Weigandschen Tabelle entnommenen Vergleichswerte sicher als Geister anzusehen. Es ist nämlich aus mehreren Gründen von vornherein eine genaue Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte *nicht* zu erwarten.

Zunächst ist es sehr zweifelhaft, ob die *schwachen* Geister bis auf die dritte Dezimale genau gemessen werden können, noch dazu, wenn sie — wie etwa im obigen Beispiel die Linie 4737,916 — unscharf sind. Sodann dürfte Weigand dadurch Ungenauigkeiten in seine Messungen gebracht haben, daß er, wie er angibt, abschattierte Linien an den Spitzen, die übrigen Linien aber in der Mitte gemessen hat. Zu diesem Zweck mußte er den die Platte tragenden Schlitten der Meßmaschine während der Messung verstellen. Ich habe bei meinen Messungen, die mit derselben Maschine ausgeführt wurden, beobachtet, daß hierdurch Meßfehler bedingt sein können, weil auf Grund mechanischer Mängel die frühere Einstellung beim Zurückstellen der Schlittenvorrichtung nicht wieder erreicht wird. Die Hauptursache für die großen Differenzen bildet jedoch die geringe Genauigkeit, mit der die starken Hauptlinien gemessen wurden. Intensive Linien erscheinen fast immer verbreitert und diffus, weil sie im Vergleich zu den schwächeren Linien überbelichtet sind, und sind nur selten genau meßbar. Aus diesem Grunde bestimmt man in der Regel ihre Wellenlänge indirekt aus den schwächeren und darum besser meßbaren Geistern erster Ordnung, indem man einfach das arithmetische Mittel der Geisterwerte bildet. Weigand hat sich dieses Hilfsmittels natürlich nicht bedienen können, wenn er die Geister nicht erkannt hat. Aus einem falschen Wert für die Hauptlinie resultieren aber in gleicher Weise falsche Werte für die berechneten Geister, die alle um denselben Betrag nach Rot oder Violett verschoben erscheinen müssen.

So kommt es zu den erwähnten großen Differenzen, die den rechnerischen Nachweis der Geister erschweren können. Sie betragen im ungünstigsten Falle bis zu 0,2 Å, im allgemeinen 0,01 bis 0,04 Å. Manchmal wurden die Geister nur an einer Seite der Hauptlinie beobachtet, so daß das betreffende Geisterspektrum unsymmetrisch ist.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Spalte die berechneten Geister sowie die bei der Berechnung zugrunde gelegte, von Weigand gemessene Hauptlinie (die durch Fettdruck kenntlich gemacht ist) gruppenweise zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält die Linien, die in den Weigandschen Tabellen als Geister angesehen werden müssen,

Spalte 3 die Intensität. Bei einigen Linien ist der Unterschied gegen den berechneten Wert ohne sichtbaren Grund so groß, daß bei der Beurteilung Zweifel möglich sind; diese Linien sind dann entweder überhaupt nicht oder mit einem ? angeführt.

λ_G (ber.)	Weigand	J	Bemerk.	λ_G (ber.)	Weigand	J	Bemerk.
4662,766		5	[1])	4855,024	55,014	1	
68,982	68,995	1		61,514	61,513	1	
				64,759	64,730	2	
94,699	94,681	1		**4868,004**		8	
00,975	00,962	1		80,984	80,975	1	
4707,251		10	[1])				
13,527	13,499	1		37,402	37,401	1	
16,665	16,658	1	[2])	47,302	47,299	1	
				4950,602		5	
11,615	11,624	1					
4717,905		5		54,229	54,207	1 *u*	
				4957,534		5	
18,834	18,852 ?	1		60,839	60,809	1	
25,142	25,111	1		64,144	64,194 ?	2	[4])
28,296	28,243	1		70,754	70,756	1	
4731,450		10					
34,604	34,571	1		18,255	18,236	1	
37,758	37,916	1 *u*	[2])	**5533,007**		30	
44,066	44,043	2		40,383	40,357	2	
				47,759	47,740	1	
47,515	47,474	1	,502				
53,861	53,821	1	,848	**5650,133**		10	
57,034	57,003	1	,021	65,197	65,180	1	
4760,207		10	[3])				
63,380	63,349	1 *u*	,367	73,957	73,951	1	
				81,541	81,529	1	
06,427	06,339	2		85,333	85,327	1	
12,853	12,817	1		**5689,125**		10	
16,066	16,027	1		92,917	92,913	1	
4819,279		12		96,709	96,720	1	
25,705	25,666	1 *u*	[2])	04,293	04,289	1	
32,131	32,097	1					
				36,059	36,036	1	[4])
24,083	24,077	1 *u*		47,561	47,626 ?	2	
27,303	27,280	2		**5751,395**		16	
4830,523		10		55,229	55,552 ?	1	
33,743	33,522 ?	1		66,731	66,479 ?		
43,403	43,376	1					
				5888,325		25	
				92,250	92,254	2	

[1]) Die Ordnung des Hauptspektrums ist aus den Geistern nicht klar zu ersehen.

[2]) Hier fallen zwei schwache Linien dicht zusammen.

[3]) Die HL ist sehr ungenau gemessen; die Differenzen zwischen den Geisterwerten werden kleiner, wenn man für die HL 4760,194 (Puhlmann) setzt.

[4]) Zwei schwache Linien liegen dicht zusammen.

Weit deutlicher noch als bei Weigand erkennt man bei Frl. Puhlmann, daß das Vorhandensein und das Wesen der Geister übersehen wurden. Nur so ist es zu erklären, daß — bis auf wenige Ausnahmen — Geister bei *allen* Linien nachzuweisen sind, deren Intensität größer als 4 angegeben ist.

Frl. Puhlmann hat zahlreiche Umkehrlinien beobachtet, die recht intensiv sind. Auch diese Umkehrlinien haben Geister, die selbstverständlich *auch* umgekehrt sein müssen. Über diese Geister, die sie als solche aber nicht erkennt, schreibt Frl. Puhlmann: „.... Die meisten von ihnen sind einfach. Doch habe ich, wie auch Weigand, eine Anzahl von Doppellinien gemessen, die oft so eng liegen, daß es zweifelhaft ist, ob es sich um Doppellinien oder um Umkehrlinien handelt." Es sind also wohl jedesmal *zwei* solcher Linien als *ein* Umkehrgeist aufzufassen, dessen Wert — mit Rücksicht auf die Meßfehler nur angenähert — das Mittel aus den beiden Linienwerten ist.

An einigen Stellen geht aus dem Auftreten derartiger Doppellinien die Natur der zugehörigen Hauptlinie hervor. So folgt aus dem Geisterspektrum, daß die Linien 4326,146 und 4326,752 sehr wahrscheinlich eine Umkehrlinie darstellen, ebenso die Linien 4411,573 und 4411,706.

Von λ 4648 ab werden in der Puhlmannschen Arbeit die Werte von Weigand gegenübergestellt, und nun erweisen sich, da Weigand ein anderes Gitter benutzt hat, die Geister als „neue Linien". Immerhin scheinen in diesem Gebiet von Frl. Puhlmann aus irgendwelchen Gründen überhaupt weniger Geister beobachtet zu sein.

Puhlmanns Untersuchungen wurden, wie es die Geisterabstände bestätigen, an Gitter II (6,34 m, 20000 Striche, $p = 1000$) gemacht und nicht, wie es an einer Stelle im Widerspruch zu den eigenen Angaben heißt, „an demselben Gitter wie Weigand".

In der folgenden Tabelle, die genau wie die vorige die berechneten und die von Puhlmann gemessenen Geister zusammenstellt, sind bei den Umkehrlinien die Doppellinien angegeben, deren Mittelwerte die Geister sind. Diese Mittelwerte zeigen meistens recht große Abweichungen gegenüber den berechneten Geistern, weil die Hauptlinien als Umkehrlinien nur schlecht gemessen werden konnten.

Die Buchstaben a bis e in der Spalte Bemerkungen der Tabelle bedeuten:

a) Der Geist wird durch eine starke Linie verdeckt.
b) Zwei schwache Linien dicht zusammen.
c) Ungenau durch die benachbarte stärkere Linie.
d) Die Geister werden fast alle durch starke Linien verdeckt.
e) 4326,146 und 4326,752 bilden zusammen eine Umkehrlinie.

λ_{ij} (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
2763,638	63,624	2	
2766,404		5 u	
2816,163		5	
18,979	18,965	1	
3112,125		5 u	
15,237	15,228	1 u	
31,025	—	1	
	31,201	10 R	
3132,591			
34 157	33,839	1	
	34,563	1	
35,723	35,606	1	
	35,896	1	
54,998	—		
	55,189	1	
56,577	56,506	1	
	56,832	1	
3158,156		5 R	
59,735	59,343	1	
	—		
61,314	60,498	1	
	62,064	1	
62,893	62,601	1	
	63,289	1	
63,993	63,900	1	
67,163	—		
	67,585	1	
68,748	67,984?	1	
	69,158?	1	
3170,333		10 R	
71,918	71,368	1 u	
	72,364	1	
73,503	72,735	1	
	74,423	1	
81,904	81,981?	1	
3185,098		5 r	
88,292	88,092	1	
	88,399	1	
87,585	87,582	1	
89,181	89,287	1	
90,777	90,223	1	
	91,019	1	
3193,969		10 R	
97,161	97,176	1	
98,757	—		
	98,849	1	
3200,353	00,210	1	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
3204,026	04,297?	1 u	
05,630	05,535	1	
3208,838		10 u	
10,442	10,47	2 rU	
12,046	12,586?	1 u	
15,254	15,278	1 u	
13,464	13,313?	1	
3215,071		5 r	
16,678	16,775?	1	
18,285	18,506?	1 u	
51,325	51,360	1	
54,581	54,593	1	
3256,209		5 r	
59,465	59,539?	1	
82,440	82,334?	1 u	(b)
87,372	87,381	3 r	(b)
3289,016		10 r	
90,660	90,695	1	
92,304	92,314	1	
93,948	93,848	1 u	
95,592	95,437?	1	
89,178	89,185	1 u	
3290,829		5 u	
92,468	92,48	U	
3307,124		5	
08,777	08,791	1	
22,358	22,302	1 u	(b)
24,020	23,952	3	(b)
3325,682		10	
29,006	29,041	1	
22,319	22,302	1 u	(b)
23,982	23,952?	3	(b)
3327,308		10 R	
28,971	27,668	1	
	29,041	1	
	29,215	1	
30,634	29,639	1	
	31,409	1	
35,164	35,084?	1	
36,834	36,565	1 u	
38,504	38,437	1	
3340,174		5	
45,184	45,348?	1 u	(a)
39,734	39,523	1 u	(c)
43,078	43,076	1 u	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
3344,750		10	
46,422	46,412	2	
48,094	48,081	1 *u*	
43,672	43,729	1	
45,345	45,348	1 *u*	
3347,018		6	
48,691	48,684	1	
50,364	50,306?	3	(a)
54,772	54,771	1	
56,451	56,463?	3	(a)
3358,130		10	
59,809	59,814	*U*	
3361,371	Die Geister fallen mit denen von 3358 nahe zusammen	10 *R*	
62,090	62,119	1	
3363,776		5 *u*	
65,462	65,476	1 *U*	
73,215	73,131?	1	
74,904	74,911	1	
3379,971		10	
81,660	81,669	1 *u*	(a)
83,349	83,560?	1	(c)
85,038	85,246	1	
81,233	81,230	1 *u*	
3384,617		10 *u*	
86,309	86,313	1 *u*	
88,001	87,750?	1	
02,530	02,657?	1	
3405,934		10 *r*	
07,636	07,642	1	
11,040	11,196	1 *u*	
13,396	13,372	1	
16,814	16,716?	1	
3418,523		8	
18,332	18,347	1	
3420,042		5	
27,924	27,906	1	
33,075	33,087	1	
3434,792		6 *r*	
36,509	36,898?	1	
39,943	39,561?	1	
41,660	41,877?	1	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
3430,344	30,232	1	
35,498	35,453	2	
3437,216		8 *u*	
40,652	41,204?	1 *u*	(b)
35,436	35,453	2	(b)
3438,874		5	
40,593	41,204?	1 *u*	(b)
41,959	41,877	1	
45,405	45,411	1	
3447,128		10 *u*	
48,851	48,859	1 *u*	
3449,079		5	
50,803	50,811	1 *u*	
3456,391		10	(d)
58,119	58,157	1 *v*	
59,055	59,064	1	
3460,785		5	
62,515	62,515	1	
59,898	59,926		
61,631	61,661?	2	(b)
63,364	63,571?	1	
65,097	65,107	1	
3466,830		8	
68,563	68,524	1 *r*	
69,296	69,224	3	(a)
71,029	70,927?	2	
99,159	99,200	1	
02,663	02,670	1	
3504,415		10	
06,167	06,168	1	
04,609	04,623.	1 *u*	
06,263	06,376	1 *v*	
3508,117		5	
19,654	19,661	1	
3521,415		5	
23,176	23,178	1	
35,506	35,515	1	
3537,274		5	
39,042	39,047	1	
56,321	56,333	1	
3558,100		5	
59,879	59,882	1	
61,362	61,367	1	
3563,143		5	
64,924	64,927	1	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
3588,945	88,949	2	
3590,740		5	
12,445	12,458	2	
3614,252		10	
55,533	55,862?	1 *u*	(b)
3657,361		5	
59,189	59,192	1	
61,017	61,083	3	(a)
55,704	55,862	1 *u*	(b)
3659,362		10	
61,191	61,186	1 *u*	
63,020	62,994?	3	(a)
64,849	64,804?	4	(a)
78,847	78,759?	1	
3680,687		5	
82,527	82,520	1	
84,367	84,326	1	
93,094	93,099	1	
3694,941		8	
96,788	96,784	1	
36,039	36,043	1	
3737,907		5	
39,775	39,770	1	
40,416	40,569	1 *u*	
3742,287		5 *r*	
44,158	44,366?	2 *u*	
57,713	57,851	1 *u*	(b)
59,594	59,610	1	
3763,356		5	
65,237	65,224?	3	(a)
68,632	68,626	1	
3770,517		8	
72,402	72,396	1	
3771,955		8	
73,840	73,831	1	
75,725	75,644?	1	
3772,826		5	
74,712	74,700	1	
76,598	76,547	1	
77,883	77,726?	2	(b)
3779,772		5	
3777,817	77,967	1 *v*	(b)
3781,597		10	
83,487	83,478	1	
94,461	93,746	1	
	94,430?	2	
	95,303	1	
96,360	96,047	1	
	96,271	1	
	96,689?	1	
3798,259		50 *R*	
00,158	99,198	1	
	00,940	1	
02,057	01,846?	10	(a)
	02,175	1	
03,956	03,738	1	
	03,799?	1	
	04,524?	1	
05,855	—		
	05,929	1	
07,754	07,660	1	
	07,861	1	
19,049	19,015	1	
20,962	20,921	1	
24,788	24,781	1	
3826,701		10	
28,614	28,604	1	
26,969	26,965	1	
3828,883		10	
30,797	30,818	1	
29,925	29,914	2	
31,841	31,765	1	
3833,757		10 *u*	
35,673	35,657	1 *u*	
39,560	39,478?	1	
43,406	43,900?	1	
45,329	45,331	1	
3847,252		10	
49,175	49,168	1	
53,021	53,069	1	
54,944	54,914	1	
46,378	46,181?	1	
3848,302		8	
50,226	50,225	1	
55,998	55,975?	1	
58,319	58,320	1	
62,183	61,751	1 *u*	(b)
	61,839?	1	
	63,157	1	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
3864,115		50 *R*	
66,047	65,154?	1	
	66,792?	1	
67,979	67,674	1	
	68,434	1	
67,151	67,158	1 *u*	
3869,085		10	
71,019	71,016	1	
99,825	99,825	1	
3901,775		10	
03,725	03,719	1	
01,017	01,005	10 *R*	
3902,968		50 *R*	
04,919	04,759	1	
06,870	06,910?	2	
11,411	11,044	1 *u*	
	11,092?	2	
	11,949?	2	
3913,367		5 *u*	
15,323	15,016	1 *u*	
	15,666	1	(b)
3973,928		5	
75,914	75,957	1	
77,900	77,908	1	
51,971	51,936	1	
4056,027		10	
60,083	60,063	1 *u*	(b)
60,059	60,063	1 *u*	(b)
4062,09		5 *Ur*	
64,121	64,117	—	
67,856	67,869	1	
4069,890		8	
79,406	79,424	1	
4081,446		10 *u*	
83,486	83,484	1	
85,526	85,522	1 *u*	
82,349	82,36	1 *u*	
4084,391		10 *u*	
86,433	86,430	1	
4107,477		8 *r*	
09,530	09,529	1	
13,636	13,609?	1	
4118,047	18,054	1 *r*	
4120,107		10	
22,167	22,167	1 *u*	
39,425	39,530?	1	
41,496	41,493	2 *u*	
4143,567		10	
45,638	45,626?	3	(a)
4185,823		10	
90,007	90,007	1	
94,191	94,018?	1	
79,961	79,944	1 *u*	
84,149	84,170	1 *u*	
86,243	86,286	1	
4188,337		20	
90,431	90,416	1	
22,516	22,420	1	
24,629	24,770	1	
4226,742		5 *u*	
28,371	28,382	1	
30,487	30,494	1	
4232,603		10	
34,719	34,719	1	
38,951	39,086?	1	
4251,851		10 *R*	
53,996	53,582	1	
	54,432	1	
86,506	86,51	1 *u*	(b)
4288,65		5 *u*	
90,794	90,790	1 *u*	
92,938	92,468	1	(a)
84,644	84,605?	3 *u*	(b)
91,082	91,095	1	
4293,228		10	
4293,896		5	
96,042	96,045	1 *u*	
21,820	21,776	1	
	21,973	2	
23,983	23,993	1	
4326,146		10	(e)
28,309	28,312	1 *u*	
32,635	32,518	1	
	32,760	1	
34,798	34,485	1	
	34,822	1	

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.	λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
4322,426	22,473	1		4522,082	22,088	1	
4326,752		5	(e)	**4524,344**		10	
28,915	28,918	1		26,606	26,600	1	
33,241	33,221	1 *u*					
48,167	48,178	1		34,537	34,555	1	
4350,342		5		**4536,805**		10	
52,517	52,524	1		39,073	39,074	1	
54,692	54,703	1					
64,687	64,709	1		53,553	53,513	1	
66,871	66,882	1		55,832	55,849	1 *u*	
4369,055		5		**4558,111**		10	
71,239	71,239	1					
75,073	75,019?	2	(b)	71,924	71,918	1 *u*	
79,453	79,455	1 *u*		74,212	74,221	1	
4381,643		10		**4576,500**		10	
83,833	83,836	1 *u*		78,788	78,788	1	
4426,681		5		92,863	92,868	1 *u*	
28,894	28,89	1 *u*		**4595,160**		10	
				97,457	97,460	1	
32,742	32,751	1 *u*		24,154	24,21?	4 *U*	
4434,959		10		**4626,467**		10	
37,176	37,158	2		28,780	28,792?	3 *v*	(c)
4442,210		5		28,469	28,459	1	
44,431	44,433	1		**4633,101**		5	
4449,745		5		35,417	35,026?	1	
51,969	51,967	1		37,733	37,758	1	
55,134	55,13	1 *u*		60,436	60,450	1	
4457,362		5		**4662,767**		5	
				65,098	65,102	*u*	
4468,287		10		**4707,260**		10	
70,521	70,521	1		09,613	09,609	1	
72,755	72,580?	1					
4484,982		6		05,877	05,890	1	
87,224	87,221	1		**4708,231**		8	
89,048	89,009?	1		10,585	10,582	1 *u*	
4491,293		10		**4731,450**		10	
93,538	93,532	1		33,815	33,814	1	
09,889	09,897	1		**4750,400**		5	
4512,145		5		52,775	52,771	1	
14,401	14,403	1					
14,879	14,885	1		57,814	57,821	1 *u*	
4517,137		6		**4760,194**		6 *v*	
19,395	19,396	1		62,574	62,574	1 *u*	
21,653	21,559?	1					

λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.	λ_G (ber.)	Puhlmann	J	Bemerk.
4776,350		5		4816,852	16,860	1 *u*	
78,738	78,745	1		**4819,261**		10	
				21,670	21,671	1	
94,141	93,952	*u*					
4796,539		5		28,111	28,119	1 *u*	
				4830,526		10	
03,282	03,210	1		32,941	32,927	1	
4808,090		5		35,355	35,255	1	

Von den Bonner Messungen, die in den letzten Jahren veröffentlicht wurden, sei noch die Arbeit von Querbach[1]) (Gitter I) erwähnt, die einige „neue Linien" angibt. Diese Linien erweisen sich bei einer Prüfung als Geister und heißen:

8315,987, 8338,195 und 8360,15? bei der HL 8327,080, 8365, 667? und 8398,97 bei der HL 8387,785 und 8677,07 bei der HL 8688,640.

Singuläre Fälle. Schon im vorigen Abschnitt fanden sich unter den übersehenen Geistern solche, die bei meinen eigenen Aufnahmen nicht aufgetreten waren: die Geister von *Umkehrlinien*, die im allgemeinen leicht von den Doppellinien zu unterscheiden sind.

Im Gegensatz zu den unscharfen Umkehrgeistern stehen die scharfen Geister in *Vakuum*aufnahmen. Die Herabsetzung des Druckes läßt die Geister viel schärfer hervortreten und leichter erscheinen als im gewöhnlichen Bogen. Gerade bei Vakuumspektren sind die Geister wegen ihrer Schärfe und wegen ihrer größeren spezifischen Helligkeit zur Messung vorzüglich geeignet und gestatten es, die Werte der breiteren Hauptlinien mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Besondere Beachtung verdient endlich noch das Auftreten von Geistern in *Bandenspektren*, wie es zuerst wohl von King[2]) beschrieben wurde. Hat nämlich ein Bandenkopf genügend große Intensität, so erscheinen für jede seiner Linien Geister, von denen ein Teil *vor* die Bandenkante, der Rest *in* die Bande fällt. Die Geister bilden dann genau wie ihre Hauptlinien eine Bande, die der ursprünglichen überlagert ist, von der aber nur der vor der Hauptbandenkante liegende Teil in Form einer *Vorbande* sichtbar wird (vgl. Abbildung bei King).

---

[1]) J. Querbach, ZS. f. Phys. **60**, 109—124, 1930.

[2]) A. S. King, Astrophys. Journ. **17**, 239—242, 1903.

Diese Vorbandengeister sind eigentlich die „gefährlichste" Art von Geistern. Haben wir doch durchaus gleichartige Vorbanden auch in Fällen, wo ihre reelle Natur zweifelsfrei feststeht. So schließen Birge und King[1]) aus einer solchen Vorbande auf die Existenz des C^{13}-Isotops, betrachten also die Vorbande als Isotopieaufspaltung des C^{12}-Atoms. Auch Hettner und Böhme[2]) haben ausdrücklich die Möglichkeit von Gittergeistern prüfen müssen, bevor sie eine Aufspaltung als Isotopie sicherstellen konnten. Vorbanden treten ferner auf als überlagerte Bandenzweige, die daher stets besonders zu prüfen sind. Es bedarf also beim Auftreten von Vorbanden, Aufspaltungen usw. immer des besonderen Nachweises, daß es sich dabei um keinen Geist handeln kann. Dieser Nachweis ist in jedem Falle mit einer Aufnahme in anderer Spektralordnung am sichersten gegeben.

---

[1]) R. T. Birge und A. S. King, Contributions from the Mt. Wilson Obs. Nr. 402.

[2]) G. Hettner u. J. Böhme, ZS. f. Phys. **72**, 95—111, 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz. Nr. 87.)

Über einen Plattenkondensator mit negativer Kapazität.

Von **H. Benndorf** in Graz.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1933.)

So wie es Systeme mit negativer spezifischer Wärme gibt, so gibt es auch Systeme mit negativer elektrostatischer Kapazität. Negative Kapazität wird einem Leiter zuzuschreiben sein, dessen Potential sinkt, wenn ihm positive Ladung zugeführt wird. Als einfaches Beispiel für das Auftreten negativer Kapazität wird das Verhalten eines Plattenkondensators untersucht, dessen Plattendistanz durch elastische Kräfte reguliert wird.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) habe ich versucht darzulegen, daß die übliche Definition der elektrostatischen Kapazität unzweckmäßig ist, weil sie zu eng ist und deshalb in manchen Fällen zur Einführung neuer, überflüssiger Begriffe, wie „scheinbarer" oder „wirksamer" im Gegensatze zu „wahrer" oder „wirklicher" Kapazität veranlaßt hat.

Ich habe vorgeschlagen, in unmittelbarer Anlehnung an den Begriff „spezifische Wärme" den Differentialquotienten $\mathrm{d}e/\mathrm{d}V$ als Maß der elektrostatischen Kapazität C zu verwenden, wobei dann allerdings noch anzugeben ist, auf welche Art der Veränderung sich die Kapazität beziehen soll.

Wir setzen also $C = \mathrm{d}e/\mathrm{d}V$ und bezeichnen als mittlere Kapazität $\overline{C}$ zwischen Null und V den Ausdruck:

$$\overline{C} = \frac{1}{V}\int_0^V C\,\mathrm{d}V = \frac{e}{V},$$

der bei Elektrometern gewöhnlich wirksame Kapazität genannt wird.

In der oben genannten Arbeit habe ich auch erwähnt, daß es genau so, wie es Fälle negativer spezifischer Wärme, auch Fälle negativer elektrostatischer Kapazität gibt.

Ein solches Beispiel negativer Kapazität will ich in der vorliegenden Arbeit behandeln, zumal es auch sonst noch von physikalischem Interesse ist.

Es sei eine horizontale, isolierte Metallplatte A vom Flächeninhalt F gegeben. Über ihr im Abstand a_0 schwebt parallel eine kongruente Platte B, die an drei Schraubenfedern hängt und dauernd zur Erde abgeleitet ist. Die Platten seien so groß, daß ihre Distanz a_0 gegen ihren Umfang ver-

[1]) H. Benndorf, Wien. Ber. **142** [2a], 1933, im Druck.

schwindet, so daß man von den Randwirkungen des „elastischen Kondensators" absehen kann.

Wird auf A eine Ladung e gebracht, dann wirkt auf B ein elektrostatischer Zug nach abwärts, dessen Größe pro Flächeneinheit durch $2\pi\frac{e^2}{F^2}$ gegeben ist und der bewirkt, daß B um a gesenkt eine neue Gleichgewichtslage findet. a bestimmt sich aus der Gleichung:

$$2\pi\frac{e^2}{F^2} = ka, \tag{1}$$

wenn k den auf die Flächeneinheit entfallenden Betrag der Federkraft der drei Federn zusammengenommen bezeichnet.

Das Potential V der Platte A ist dann gegeben durch:

$$V = \frac{4\pi(a_0 - a)e}{F}. \tag{2}$$

Es ist unmittelbar einzusehen, daß bei gegebener Ladung e das Gleichgewicht des elastischen Kondensators für alle Werte von $e = 0$ bis $e = e_0$, dem Grenzwert der Ladung, der B bis zur Berührung von A herabzieht, stabil ist. Die elastische Kraft wächst proportional mit a, während der elektrische Zug nur von e, aber nicht von a abhängt.

Die Grenzladung berechnet sich aus der Bedingung:

$$2\pi\frac{e_0^2}{F^2} = ka_0 \quad \text{zu} \quad e_0 = F\sqrt{\frac{ka_0}{2\pi}}. \tag{3}$$

Das Potential V_0, das die Kondensatorplatte A annimmt, wenn die Grenzladung e_0 auf ihr sitzt und B gleichzeitig im Abstand a_0 von A festgehalten wird, berechnet sich aus:

$$V_0 = \frac{4\pi a_0}{F}e_0 = \sqrt{8\pi k a_0^3}. \tag{4}$$

Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir nun die Ladung e immer in Bruchteilen von e_0, V in Bruchteilen von V_0 und a in Bruchteilen von a_0 angeben; wir führen daher ein:

$$\varepsilon = \frac{e}{e_0}, \quad \varphi = \frac{V}{V_0}, \quad \alpha = \frac{a}{a_0}.$$

Durch diese Einführung nehmen die Gleichungen (1) und (2) die einfache Form an

$$\varepsilon = \sqrt{\alpha}, \tag{5}$$

$$\varphi = (1 - \alpha)\varepsilon = (1 - \alpha)\sqrt{\alpha}, \tag{6}$$

woraus sich der Zusammenhang:

$$\varphi = \varepsilon - \varepsilon^3 \tag{7}$$

zwischen ε und φ ergibt.

Bilden wir nun den Ausdruck für die Kapazität C bzw. die mittlere Kapazität $\bar{C}$, so ergibt sich aus (5), (6) und (7)

$$C = \frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}V} = \frac{e_0}{V_0}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\varphi} = \frac{F}{4\pi a_0}\frac{1}{1-3\alpha} = \frac{F}{4\pi a_0}\frac{1}{1-3\varepsilon^2} \tag{8}$$

und

$$\bar{C} = \frac{e}{V} = \frac{e_0}{V_0}\frac{\varepsilon}{\varphi} = \frac{F}{4\pi a_0}\frac{1}{1-\alpha} = \frac{F}{4\pi a_0}\frac{1}{1-\varepsilon^2} \tag{9}$$

Als Funktion von φ läßt sich C und $\bar{C}$ nicht explizit ausdrücken, da Gleichung (7) vom dritten Grade ist.

Drücken wir nun noch C und $\bar{C}$ als Vielfache der Anfangskapazität $C_0 = F/4\pi a_0$ aus, indem wir setzen

$$\gamma = \frac{C}{C_0} \quad \text{und} \quad \bar{\gamma} = \frac{\bar{C}_0}{C_0},$$

so erhalten wir die Ausdrücke:

$$\gamma = \frac{1}{1-3\alpha} = \frac{1}{1-3\varepsilon^2} \tag{10}$$

und

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{1-\varepsilon^2}. \tag{11}$$

Die Diskussion knüpfen wir am einfachsten an eine graphische Darstellung von (10) und (11) in Fig. 1 an. Als Abszisse ist ε, als Ordinate γ bzw. $\bar{\gamma}$ aufgetragen.

Man sieht, es gibt eine kritische Ladung

$$\varepsilon_k = \sqrt{\tfrac{1}{3}} = 0{,}578,$$

für die die Kapazität ∞ wird; ihr entspricht ein $\alpha_k = \frac{1}{3}$, d. h. eine Plattendistanz $\frac{2}{3}a_0$. Für Werte von ε zwischen 0 und ε_k ist γ positiv und wächst rasch von 1 auf ∞; für ε zwischen ε_k und 1 ist γ negativ und steigt von $-\infty$ auf Null. Die mittlere Kapazität $\bar{\gamma}$ ist durchwegs positiv und wächst von 1 für $\varepsilon = 0$ auf ∞ für $\varepsilon = 1$.

In Fig. 2 ist die Plattendistanz $1-\alpha$ und φ als Funktion von ε aufgetragen. Man sieht, mit wachsendem ε wächst das Potential bis zu einem Maximum

$$\varphi_k = \tfrac{2}{3}\sqrt{\tfrac{1}{3}} = 0{,}385$$

für $\varepsilon = \varepsilon_k$ und nimmt dann wieder bis auf Null ab.

Wenn wir also in einem elastischen Kondensator die Ladung einer Platte langsam steigern, während die andere dauernd auf dem Potential

Null gehalten wird, nähern sich die Platten einander immer mehr und mehr und jeder Ladung entspricht eine bestimmte Plattendistanz $1-\alpha$ als stabile Gleichgewichtslage der beweglichen Platte. Ist die Ladung größer als die kritische Ladung ε_k, dann besitzt der Kondensator negative Kapazität, d. h. eine Zufuhr positiver Ladung ist von einem Sinken des Potentiales begleitet und umgekehrt.

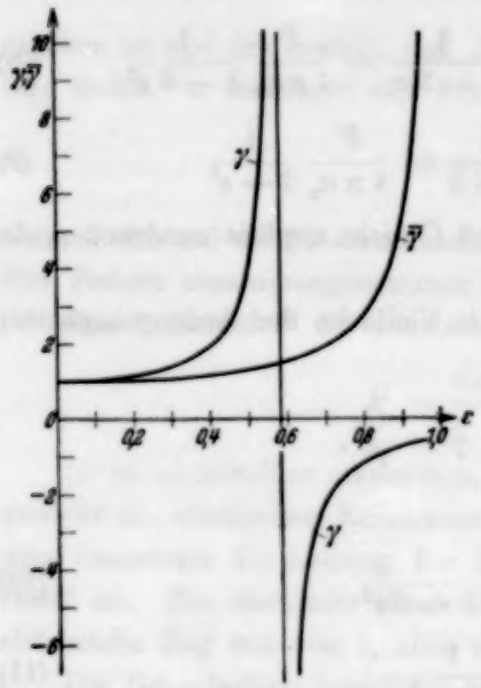


Fig. 1.

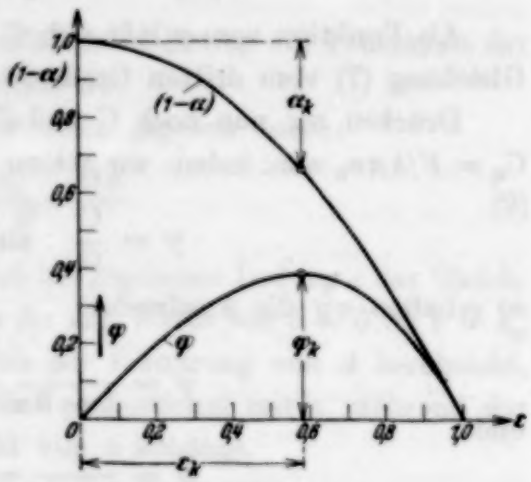


Fig. 2.

Ganz anders verhält sich dagegen der Kondensator, wenn das Potential der Platte A konstant erhalten wird. Wir betrachten Fig. 3 in der die Kurve für ε als Funktion von φ eingezeichnet ist. Mit steigendem Potential wächst die Ladung ε; wenn $\varphi = \varphi_k$ geworden ist, ist $\varepsilon = \varepsilon_k$. Innnerhalb des Bereiches $0 < \varphi < \varphi_k$ entspricht jedem φ eine stabile Gleichgewichtslage von B, die aus dem vollausgezogenen Teil der Kurve für $1-\alpha$ (Fig. 3) zu entnehmen ist.

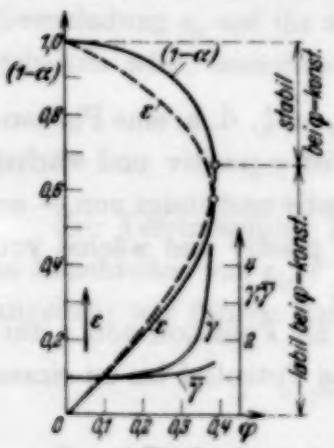


Fig. 3.

Die Kapazität γ ist in diesem Intervall positiv, für $\varphi = 0$ wird $\gamma = 1$, für $\varphi = \varphi_k$, $\gamma = \infty$; $\bar{\gamma}$ erreicht im kritischen Punkt den Wert 1,5. Steigert man aber das Potential über φ_k hinaus, dann gibt es für B keine Gleichgewichtslage mehr, da für jede Lage der Platte B der elektrostatische Zug nach unten bei jeder Plattendistanz, die kleiner ist als $1-\alpha_k$, größer ist, als der Zug der Federn nach oben. Der Grenzpunkt φ_k, $1-\alpha_k$ ist schon eine labile Gleichgewichtslage.

In das Gebiet der negativen Kapazität, also der Plattendistanz $< \frac{2}{3} a_0$, kann der Kondensator bei konstantgehaltenem Potential nicht eintreten.

Für jeden Wert von $\varphi < \varphi_k$ gibt es außer der stabilen Lage im Bereich $1 - \alpha > \frac{2}{3}$ noch eine zweite Gleichgewichtslage im Gebiet $1 - \alpha < \frac{2}{3}$ (gestrichelte Kurve in Fig. 3); diese Gleichgewichtslage ist aber labil, da mit wachsendem α der elektrische Zug nach unten stärker anwächst, als der elastische Zug nach oben.

Zur Veranschaulichung möchte ich zum Schluß noch ein numerisches Beispiel durchrechnen. (Die Zahlen sind mit Rechenschiebergenauigkeit angegeben.)

Die Platte A sei eine Kreisscheibe von 12,6 cm Durchmesser, daher $F = 125\ \text{cm}^2$. Die Platte B sei aus 0,1 mm dickem Aluminiumblech hergestellt; sie wiegt dann pro Quadratzentimeter 25 mgw[1]) und hat ein Gesamtgewicht von 3,13 gw[1]). Die Stärke der drei Federn wird so gewählt, daß sich die Federn unter dem Eigengewicht von B um 4 cm dehnen. Es wird daher $k = \frac{25}{4} = 6{,}3$ mgw/cm.

Der Aufhängepunkt der Federn wird so eingestellt, daß B in ungeladenem Zustande des Kondensators 1 cm über A schwebt; es ist also $a_0 = 1$ cm. Die Anfangskapazität berechnet sich dann zu $C_0 = \overline{C}_0 = F/4\pi a_0 = 10$ cm. Die Ladung e_0 von A, die nötig ist, um B bis zur Berührung mit A herabzuziehen, berechnet sich dann zu $e_0 = 125$ Ces[2]), da die Flächendichte von $e/F = 1\ \text{Ces/cm}^2$ einen Zug von $2\pi = 6{,}3\ \text{Dyn/cm}^2$ ausübt, der zur Verlängerung der Federn um 1 cm nötig ist (1 mgw = 1 Dyn gesetzt).

V_0 berechnet sich dann aus $V_0 = e_0/\overline{C}_0$ zu 12,5 Ves[2]) = 3750 Volt.

Wir wollen nun die Platte A so aufladen, daß der Abstand der Kondensatorplatten sich von 1 cm auf 0,51 cm verringert, so daß also $\alpha = 0{,}49$ wird. Dazu ist eine Ladung $e = \sqrt{0{,}49} \cdot e_0 = 0{,}7\ e_0 = 87{,}5$ Ces nötig.

Um diese Ladung der Platte A zu erteilen, halten wir B in der Anfangslage fest und verbinden A mit einer konstanten Spannungsquelle, deren Spannung $0{,}7 \cdot V_0 = 2630$ Volt beträgt.

Nach Abschalten der Spannungsquelle wird B frei gelassen. B wird Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage ausführen, die allmählich erlöschen. Die Periode dieser Schwingungen ist die eines mathematischen Pendels von der Länge $4 + 0{,}49 = 4{,}49$ cm.

Die auf der Platte A sitzende Ladung e beträgt $0{,}7 \cdot 125 = 87{,}5$ Ces; das Potential von A in der neuen Ruhelage von B ist $V = 0{,}7 \cdot 3750 \cdot 0{,}51$

[1]) mgw und gw bedeuten Milligramm-Gewicht und Gramm-Gewicht.

[2]) 1 Ces = Einheit der Elektrizitätsmenge im elektrostatischen CGS-System. 1 Ves = Einheit des Potentials im elektrostatischen CGS-System.

= 1350 Volt = 4,5 Ves. Aus den Kurven Fig. 4 lesen wir für $\alpha = 0{,}49$ die Werte $\bar{\gamma} = 1{,}95$, $\gamma = -2{,}2$ ab, daher ist die mittlere Kapazität in der Gleichgewichtslage $\overline{C} = 19{,}5$ cm und die Kapazität $C = -22$ cm.

Nun denken wir uns folgenden Versuch angestellt: Die Platte A wird zum Zwecke der Spannungsmessung mit einem Elektrometer verbunden (dessen Kapazität vernachlässigt wird) und ihr so lange auf irgendeine Weise negative Ladung zugeführt, bis die positive Ladung von A um 1%, also um 0,88 Ces abgenommen hat; dazu werden ungefähr $18 \cdot 10^8$ negative Elementarquanten benötigt. Während dieser Zeit hat sich die Distanz der Platten infolge des Ladungsverlustes um $^1/_2$%, das ist um 0,0025 cm, also einen kaum merklichen Betrag vergrößert. Das Potential ist aber von + 1350 Volt um $\frac{0{,}88}{22} \cdot 300$ = 12 Volt auf + 1362 Volt gestiegen. Ein nicht mit den Geheimnissen des elastischen Kondensators vertrauter Physiker würde sich in üblicher Weise aus den Dimensionen des Kondensators die Kapazität 19,5 cm errechnet haben und schließen, da das Potential um 12 Volt = 0,04 Ves gestiegen ist, daß dem Kondensator die Menge $19{,}5 \cdot 0{,}04 = 0{,}78$ Ces positiver Elektrizität zugeführt worden ist. Er würde also statt richtig auf eine Zufuhr negativer Ladung bzw. Abfuhr positiver Ladung, auf das Umgekehrte geschlossen haben und außerdem in der Größe der Ladung einen Fehler von 12% begehen.

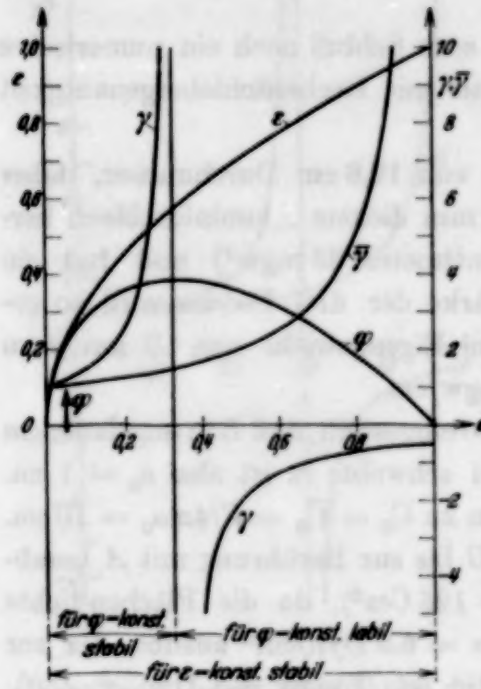


Fig. 4.

Dieses Beispiel soll nur zeigen, daß es sich hier nicht um Spitzfindigkeiten handelt, sondern um Vorgänge, die sehr wohl praktische Bedeutung für den messenden Physiker haben können.

Denkt man sich neben dem eben beschriebenen Kondensator einen gleicher Konstruktion aufgestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Plattendistanz zwischen der an den Federn hängenden Platte B und der Platte A in der Anfangslage, also ohne Aufladung, 0,51 cm beträgt, so würde sich dieser Kondensator, obwohl er auch elastisch ist, ganz anders verhalten. Seine Kapazität wäre 19,5 cm und eine Zufuhr von 0,88 Ces negativer

Elektrizität würde eine Abnahme des Potentials von A um $\frac{0{,}88}{19{,}5} = 0{,}045$ Ves $= 13{,}5$ Volt bewirken. Die Kapazität eines elastischen Kondensators wird eben erst dann negativ, wenn die Plattendistanz durch die elektrischen Kräfte seiner Ladung um mehr als ein Drittel ihrer ursprünglichen Größe reduziert ist.

Es wäre gewiß ganz interessant, wenn es sich durchführen läßt, die Vorgänge in einem Wechselstrom- oder Schwingungskreis, in dem ein elastischer Kondensator eingeschaltet ist, zu berechnen und es läßt sich vermuten, daß dabei auch praktisch wichtige Dinge gefunden würden. Auch wäre ich geneigt, aus der Ähnlichkeit der Kapazitätskurve in Fig. 1 mit den wohl zuerst von Cady am schwingenden Quarz beobachteten Kapazitätskurven, auf ähnliche Ursachen der Kapazitätsänderung im schwingenden Quarz zu schließen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß sich die obigen Berechnungen immer nur auf den Fall beziehen, daß sich der Kondensator im mechanischen Gleichgewicht befindet.

Zusammenfassung. Zur Illustration des Vorkommens negativer elektrostatischer Kapazität im Sinne der Definition des Verfassers ($C = \mathrm{d}e/\mathrm{d}V$) wird das Verhalten eines „elastischen" Kondensators, d. h. eines Kondensators, dessen Platten elastisch miteinander verbunden sind, behandelt. Es ergibt sich, daß die Kapazität bei konstanter Ladung eines solchen Kondensators mit der Ladung zunächst wächst und ∞ wird, wenn die Plattendistanz durch den Einfluß der Ladungen auf zwei Drittel ihrer ursprünglichen Größe reduziert ist. Steigert man die Ladung weiter, so wird die Kapazität zunächst negativ ∞ und nimmt ihrem absoluten Betrage nach ab bis zu einem Grenzwert, der die Hälfte des Anfangswertes beträgt. Die mittlere Kapazität $\overline{C} = e/V$ ist immer positiv und wächst mit zunehmender Ladung bis ins Unendliche.

Die Kapazität bei konstantem Potential jedoch bleibt immer positiv und wird für eine kritische Potentialdifferenz V_k unendlich. Diese kritische Potentialdifferenz V_k ist so groß, daß die Kondensatorplattendistanz auf zwei Drittel ihrer ursprünglichen Größe verringert ist. Höheren Werten der Potentialdifferenz als V_k entsprechen keine Gleichgewichtslagen mehr, der Kondensator schnappt zusammen.

An einem numerischen Beispiel wird gezeigt, daß mit einfachen Mitteln und leicht herstellbaren Spannungen ein Kondensator mit negativer Kapazität gebaut werden kann.

Graz, im August 1932.

Zur Theorie des Atomkerns. III.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Februar 1933.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Erklärung der anomalen Absorption der γ-Strahlen vorgeschlagen. Die Abweichung von der Formel Klein-Nishina gestattet, die Zahl der freien Neutronen in den Atomkernen zu bestimmen, was durch die Versuchsergebnisse von L. Meitner und H. H. Hupfeld[1]) bestätigt wird.

Beim Durchgang der kurzwelligen γ-Strahlen durch die Materie erfolgt ihre Streuung durch die Elektronen. Die Theorie der Streuung der Wellenstrahlung durch die freien Elektronen war von Klein und Nishina[2]) gegeben, welche folgende Formel für den Absorptionskoeffizienten ableiteten:

$$\sigma = 4{,}96 \cdot 10^{-25} \cdot n \left[\frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left\{ \frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right\} + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right].$$

Dabei ist: $\alpha = h\nu/mc^2$ (h = Plancksche Konstante, ν = Frequenz der Strahlung, m = Masse des Elektrons und c = Lichtgeschwindigkeit) und $n = \frac{ZN}{v}$ bedeutet die Zahl der äußeren Elektronen im Kubikzentimeter der streuenden Substanz (Z = Atomnummer, N = Avogadrosche Zahl, v = Atomvolumen).

Die Formel zeigt, daß der Streukoeffizient pro Elektron $\sigma_e = \frac{\sigma}{n}$ ausschließlich eine Funktion der Wellenlänge und unabhängig von der Natur des Streumaterials ist. Die Versuche mehrerer Forscher, besonders L. Meitner und H. H. Hupfeld[1]) und J. C. Jacobsen[3]), haben gezeigt, daß der Streukoeffizient σ_e für schwere Atome größer ist als der nach der Formel von Klein-Nishina berechnete Wert. Diese Abweichung hat bis jetzt keine Erklärung gefunden.

Die Anomalie in der Absorption der γ-Strahlen durch die schweren Atome deutet auf die außerordentlich wichtige Eigenart der in die freien Neutronen eingepackten Elektronen hin.

---

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931.
[2]) O. Klein u. Y. Nishina, ebenda **52**, 853, 1929.
[3]) J. C. Jacobsen, ebenda **70**, 145, 1931.

Die ursprünglichen Bestandteile des Atomkerns sind die Protonen und Neutronen, die sich nach Quantengruppen anordnen, analog den Elektronen[1]). Weiter kann durch die starke Wechselwirkung zwischen zwei Protonen und zwei Neutronen des Atomkerns die Formierung stattfinden (P = Proton, B = Neutron):

$$\begin{bmatrix} P(n, l, m, +\frac{1}{2}),\ B(n, l, m, +\frac{1}{2}) \\ P(n, l, m, -\frac{1}{2}),\ B(n, l, m, -\frac{1}{2}) \end{bmatrix} = \text{Pseudo-}\alpha\text{-Teilchen},$$

welches im Falle radioaktiven α-Zerfalls ein gewöhnliches α-Teilchen darstellt. Andererseits kann in der zweiten Zone des Atomkerns folgende Formierung auftreten:

$$\begin{bmatrix} B\,B \\ B\,B \end{bmatrix} = \text{Meitnersche } \alpha\text{-Teilchen},$$

deren Umwandlung nach dem Schema:

$$\begin{bmatrix} B\,B \\ B\,B \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} P\,B \\ P\,B \end{bmatrix} + 2\beta$$

den radioaktiven β-Zerfall der Atomkerne darstellt. Die in den Bestand der Pseudo-α-Teilchen und Meitnerschen α-Teilchen eintretenden Elektronen unterscheiden sich stark nach ihren Eigenschaften. In den Pdeuso-α-Teilchen sind die Elektronen außerordentlich fest mit den Protonen in den Neutronen gebunden. Im Falle der freien Neutronen (bzw. Meitnerschen α-Teilchen) wirken die mit den Protonen in den Neutronen verbundenen Elektronen, was durch die Tatsache der anomalen Absorption der γ-Strahlen bewiesen wird.

Für die schweren Elemente ist $\sigma_s = \frac{\sigma}{n}$, nach der Formel von Klein-Nishina berechnet, größer als σ_{th}, weil n die Summe der äußeren Elektronen (n_s) und der freien Neutronen (n_β) darstellen soll. D. h. in der Formel von Klein-Nishina muß für n gesetzt werden:

$$n = n_s + n_\beta, \tag{1}$$

wobei:

$$n_\beta = \frac{(A - 2Z) \cdot N}{v} \quad \text{für gerade } Z^2) \tag{2a}$$

und

$$n_\beta = \frac{(A + 1 - 2Z) \cdot N}{v} \quad \text{für ungerade } Z^2). \tag{2b}$$

(N = Avogadrosche Zahl, Z = Atomnummer, v = Atomvolumen, A = mittlere Massenzahl bzw. „chemisches" Atomgewicht.) Wenn dann σ_s

[1]) E. Gapon u. D. Iwanenko, Naturwissensch. **20**, 792, 1932.
[2]) E. Gapon, ZS. f. Phys. **79**, 676, 1932.

den Streukoeffizienten darstellt, der sich ergibt, wenn man nur n_s allein berechnet und nicht die Summe $(n_s + n_\beta)$, so ist folglich der wahre Streukoeffizient $\sigma_{s\beta}$ gleich:

$$\sigma_{s\beta} = \sigma_s \cdot \frac{n_s}{n_s + n_\beta} \tag{3}$$

oder [vgl. Gleichungen (2a) und (2b)]:

$$\sigma_{s\beta} = \sigma_s \cdot \frac{Z}{A - Z} \quad \text{für gerade } Z \tag{4a}$$

und

$$\sigma_{s\beta} = \sigma_s \cdot \frac{Z}{A + 1 - Z} \quad \text{für ungerade } Z. \tag{4b}$$

Folglich muß die rechte Seite der Gleichung genau dem theoretischen Wert des Streukoeffizienten entsprechen, der aus der Formel von Klein-Nishina erhalten wird, d. h. $\sigma_{s\beta} \sim \sigma_{th}$. Der Formel (3a) und (3b) entsprechend muß σ_s eine lineare Funktion von $\frac{A^*}{Z}$ sein $(A^* = A$ oder $A + 1)$

$$\sigma_s = \sigma_{s\beta} \cdot \frac{A^*}{Z} - \sigma_{s\beta}. \tag{5}$$

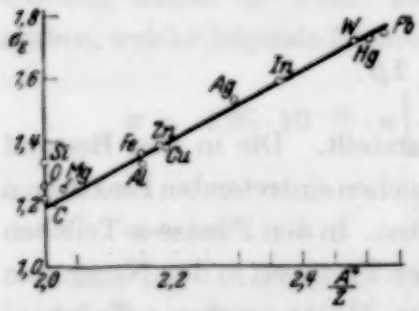


Fig. 1. σ_s als Funktion von $\frac{A^*}{Z}$.

Für die Prüfung dieser Überlegungen wurden die Versuchsergebnisse von L. Meitner und H. H. Hupfeld[1]) benutzt. Für die Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E., $\sigma_{th} = 1{,}235 \cdot 10^{-25}$ ergibt Fig. 1 die Bestätigung der Gleichung (5), die Tabelle 1 die Bestätigung der Gleichungen (4a) und (4b).

Tabelle 1.

Element	$\sigma_s \cdot 10^{25}$	A	$\frac{Z}{A^* - Z}$	$\sigma_{s\beta}$
6 C	1,220	12,0	1,000	1,220
8 O	1,259	16,0	1,000	1,259
12 Mg	1,257	24,3	0,976	1,226
13 Al	1,322	27,0	0,867	1,146
14 Si	1,336	28,1	0,993	1,327
26 Fe	1,366	55,8	0,873	1,192
29 Cu	1,377	64,6	0,815	1,122
30 Zn	1,386	65,4	0,848	1,175
47 Ag	1,532	107,9	0,759	1,163
50 Sn	1,588	118,7	0,728	1,156
74 W	1,719	184,0	0,673	1,156
80 Hg	1,729	200,6	0,663	1,147
82 Pb	1,743	207,2	0,655	1,142
				Mittel: 1,187

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, l. c.

Aus der Tabelle 1 sehen wir, daß die Größe $\sigma_{e\beta}$ wirklich unveränderlich ist, wie aus der Entwicklung der Sätze hervorgeht, nur der mittlere Zahlenwert $\sigma_{e\beta}$ liegt etwas unter σ_{th}. Die Unveränderlichkeit von $\sigma_{e\beta}$ dient als Beweis des vorgeschlagenen Schemas.

In der Arbeit von L. Meitner und H. H. Hupfeld ist der Koeffizient

$$\sigma_K = Z(\sigma_e - \sigma_{\text{th}})$$

eingeführt. Die physikalische Bedeutung dieses Koeffizienten ergibt sich aus folgendem. Aus der Gleichung (3):

$$\sigma_{\text{th}} = \sigma_{e\beta} = \sigma_e \cdot \frac{N_e}{N_e + N_\beta} = \sigma_e \cdot \frac{Z}{Z + N_\beta}$$

(N_e und N_β sind die Anzahlen der Elektronen und der Neutronen auf 1 Atom) erhalten wir:

$$\sigma_K = \sigma_{\text{th}} \cdot N_\beta, \tag{6}$$

d. h. σ_K ist direkt proportional der Zahl der freien Neutronen. Wenn in die Formel (6) $\sigma_{\text{th}} = 1{,}235 \cdot 10^{-25}$ eingesetzt wird, so wird N_β etwas kleiner als der theoretische Wert. Wenn wir $\sigma_{\text{th}} = 1{,}187$ setzen, so erhalten wir Neutronenzahlen, die mit den nach den Formeln (2a) und (2b) berechneten übereinstimmen.

Die anomale Absorption der γ-Strahlen kann folgendermaßen zur Bestimmung der Neutronenzahl im Atomkern benutzt werden. W. Heisenberg[1]) betrachtet die anomale Absorption der γ-Strahlen als eine reine Neutronenstreuung und kommt zu folgender Formel:

$$\sigma_K = \sigma_N \cdot n_1,$$

wo $\sigma_N = 1{,}5 \cdot 10^{-28}$ für $\lambda = 4{,}7$ X-E. und n_1 die Heisenbergsche Neutronenzahl gleich $A - Z$ ist. Wir betonen hier, daß das experimentelle Material von L. Meitner und H. H. Hupfeld besser mit Formel (6) stimmt als mit der Formel von W. Heisenberg.

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **78**, 156, 1932.

Beitrag zur Operatorentheorie der Diracschen Wellengleichung.

Von **Sisirendu Gupta** in Calcutta.

(Eingegangen am 31. Januar 1933.)

1. In einer vor kurzem veröffentlichten interessanten Arbeit hat L. de Broglie[1]) gezeigt, daß eine enge Analogie zwischen dem kräftefreien Elektron und elektromagnetischen Wellen besteht. Nähert sich die Geschwindigkeit des Elektrons der Lichtgeschwindigkeit, so stellen sich sowohl der Vektor des wahren magnetischen wie des elektrischen Momentes, die aufeinander senkrecht stehen, senkrecht zur Bewegungsrichtung, und der Spinvektor ist bestrebt, sich in die Fortschreitungsrichtung zu orientieren. L. de Broglie gelangt zu seinen Ergebnissen durch die Betrachtung der Dichte der betreffenden Operatoren, in denen die ψ-Funktionen für ebene monochromatische Wellen benutzt sind. Wir wollen hier zeigen, daß man zu ähnlichen Schlüssen vermittels des prachtvollen Schrödingerschen Operatorkalküls[2]) für α-Matrizen gelangen kann, wenn man die Operatoren selbst an Stelle der Dichten, wie de Broglie es tat, in Betracht zieht. In diesem Zusammenhang wird eine Darstellung der aus den α gebildeten Operatoren allein durch Integrale der Gleichung gegeben, die viele bequeme Anwendungen findet.

Die Hamiltonsche Gleichung für das kräftefreie Diracsche Elektron lautet

$$H = c\,(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 m_0 c). \tag{1}$$

Bekanntlich ist es möglich, mit den vier Operatoren α_k 16 linear unabhängige Operatoren aufzubauen, die folgendermaßen mit physikalischen Größen identifiziert werden[3]):

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3 = \text{Geschwindigkeit bzw. Strom,}\\
&\mathfrak{P}_1,\ \mathfrak{P}_2,\ \mathfrak{P}_3 = -i\alpha_4\alpha_1,\quad -i\alpha_4\alpha_2,\quad -i\alpha_4\alpha_3 = \text{Elektr. Moment,}\\
&M_1,\ M_2,\ M_3 = -i\alpha_4\alpha_2\alpha_3,\ -i\alpha_4\alpha_3\alpha_1,\ -i\alpha_4\alpha_1\alpha_2 = \text{Magnet. Moment,}\\
&K_1,\ K_2,\ K_3 = -i\alpha_2\alpha_3,\quad -i\alpha_3\alpha_1,\quad -i\alpha_1\alpha_2 = \text{Spin,}\\
&\alpha_4,\ K_0 = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3,\ \tau = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 \text{ (bisher noch nicht endgültig identifiziert).}
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

[1]) L. de Broglie, C. R. **195**, 537, 1932.

[2]) E. Schrödinger, Berliner Sitzungsber. 1930, S. 418, Nr. 24.

[3]) Wir haben die zu den Operatoren gehörenden konstanten Faktoren fortgelassen.

Schrödinger und nach ihm andere[1]) haben gezeigt, daß jeder Operator in (2) in zwei Teile aufgespalten werden kann; der eine konstant zeitunabhängig, und ein zweiter, der außerordentlich rasche Schwingungen darstellt. Oder in der Sprache von Schrödinger: jeder Operator besteht aus zwei Teilen, einem geraden und einem ungeraden. Für unseren Zweck wollen wir die beiden Teile etwas anders ausdrücken. Der konstante Teil sowohl wie die Amplitude des oszillierenden Teiles werden beide durch Integrale der Gleichung dargestellt, während der Schwingungscharakter des letzteren in jedem Falle durch einen einzigen Operator τ dargestellt wird, der jedoch reinen Schwingungscharakter hat (mit einer Amplitude vom absoluten Betrag 1).

2. Für ein freies Elektron sind H und p, Energie- und Impulsoperator, Integrale der Gleichung und daher konstant. Es existieren noch andere Integrale, unter ihnen

$$(K\,p) = \text{const}, \tag{3}$$

$$[p, M]_k = \text{const}, \tag{4}$$

$$\frac{h}{4\pi} K_k + \frac{h}{4\pi m_0 c} [\mathfrak{P}, p]_k = \text{const} \tag{5}$$

und

$$K_0 p_k + m_0 c M_k = \text{const}. \tag{6}$$

(3) wurde von Schrödinger und (4) von Proca abgeleitet. (5) gestattet eine interessante Deutung: daß nämlich die Summe des Spinmomentes und eines mechanischen Impulsmomentes, das mit $\frac{h}{4\pi m_0 c}\mathfrak{P}$ (das die Dimension einer kritischen Länge hat) als Arm und p als linearem Impuls gebildet wird, konstant ist.

Wir werden jetzt zeigen, daß jeder Operator von (2) so ausgedrückt werden kann, daß sowohl sein konstanter wie sein Schwingungsteil (Amplitude) durch nur eines der obigen Integrale ausdrückbar ist. Zunächst haben wir infolge der Eigenschaften der Diracschen α-Matrizen die folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}
H\alpha_k + \alpha_k H &= 2\,c\,p_k,\\
H\alpha_4 + \alpha_4 H &= 2\,m_0 c^2,\\
H\mathfrak{P}_k + \mathfrak{P}_k H &= 2\,c\,[p, M]_k,\\
HM_k + M_k H &= 2\left\{c[\mathfrak{P}, p]_k + m_0 c^2 K_k\right\},\\
HK_k + K_k H &= 2\left\{cK_0 p_k + m_0 c^2 M_k\right\},\\
HK_0 + K_0 H &= 2\,c\,(K\,p),\\
H\tau + \tau H &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

[1]) E. Schrödinger, l. c.; ZS. f. Phys. **70**, 808, 1931; Berliner Sitzungsber. 1931, S. 63; V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931; N. R. Sen, Ind. Phys.-Math. Journ. **2**, 1, 1931; Al. Proca, C. R. **192**, 642, 1931.

Hier kommt es darauf an, daß die rechten Seiten aller der Gleichungen (7) eines der obenerwähnten Integrale darstellen.

Nun hat jeder Operator A mit den Eigenschaften

$$\left.\begin{aligned} HA + AH &= 2C, \quad \text{wo } C \text{ eine Konstante ist, und} \\ \varkappa \frac{dA}{dt} &= HA - AH, \quad \text{mit } \varkappa = \frac{h}{2\pi i}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

zwei Teile, einen konstanten und einen oszillierenden. Der konstante Teil von A ist $\bar{A} = CH^{-1} = H^{-1}C$, und es läßt sich zeigen, daß der Schwingungsanteil

$$(A - CH^{-1})_0 e^{-\frac{2Ht}{\varkappa}} = e^{\frac{2Ht}{\varkappa}} (A - H^{-1}C)_0 \tag{9}$$

lautet. Da ferner

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{2Ht}{\varkappa}} = e^{\frac{2Ht}{\varkappa}} \cdot \tau_0,$$

so haben wir

$$\tau_0^2 = \tau^2 = 1 \quad \text{und} \quad \tau_0 \tau = e^{-\frac{2Ht}{\varkappa}}.$$

Da τ keinen konstanten Teil hat und seine Amplitude die Einheit als absoluten Betrag besitzt, werden wir es von nun an nur als Ausdruck für den oszillierenden Charakter des Gliedes, mit dem er verknüpft ist, ansehen. Nun ist

$$(A - CH^{-1})_0 e^{-\frac{2Ht}{\varkappa}} = (A\tau - CH^{-1}\tau)_0 \tau = \bar{a}_0 \tau,$$

wo $a = A\tau - CH^{-1}\tau$. Aus (8) und der letzten Gleichung von (7) läßt sich zeigen, daß $\bar{a}$ mit H vertauschbar und daher ein Integral der Gleichung ist. Es gilt daher

$$A = \bar{A} + \bar{a}\tau, \tag{10}$$

wo sowohl $\bar{A}$ als auch $\bar{a}$ Integrale der Gleichung darstellen. Dies beweist den oben ausgesprochenen Satz. Aus (10) läßt sich ein anderer Operator $A\tau$ finden derart, daß

$$A\tau = \bar{a} + \bar{A}\tau.$$

Es besteht auf die Art eine reziproke Beziehung zwischen A und $A\tau$, indem der konstante Teil des einen die Amplitude des Schwingungsanteiles des anderen dem Betrage nach ist und umgekehrt. Benutzen wir dieses Er-

gebnis und die Gleichungen (7), so haben wir die folgende Zerlegung der Operatoren in konstante und oszillierende Anteile[1]).

$$\alpha_k = cp_kH^{-1} + i\overline{M}_k \cdot \tau = cp_kH^{-1} - \tau \cdot i\overline{M}_k, \tag{11}$$

$$M_k = \overline{M}_k - icp_kH^{-1} \cdot \tau = \overline{M}_k + \tau \cdot icp_kH^{-1}, \tag{12}$$

$$K_k = \overline{K}_k + \overline{\mathfrak{P}}_k \cdot \tau = \overline{K}_k + \tau \cdot \overline{\mathfrak{P}}_k, \tag{13}$$

$$\mathfrak{P}_k = \overline{\mathfrak{P}}_k + \overline{K}_k \cdot \tau = \overline{\mathfrak{P}}_k + \tau \cdot \overline{K}_k, \tag{14}$$

$$\alpha_4 = m_0c^2H^{-1} - i\overline{K}_0 \cdot \tau = m_0c^2H^{-1} + \tau \cdot i\overline{K}_0, \tag{15}$$

$$K_0 = \overline{K}_0 + im_0c^2H^{-1} \cdot \tau = \overline{K}_0 - \tau \cdot im_0c^2H^{-1}, \tag{16}$$

mit

$$\overline{K}_0 = c(\boldsymbol{K}p)H^{-1} = c(\overline{\boldsymbol{K}}p)H^{-1}, \tag{17}$$

$$\overline{\mathfrak{P}}_k = c[p, M]_kH^{-1} = c[p, \overline{M}]_kH^{-1}, \tag{18}$$

$$\overline{M}_k = \{c[\mathfrak{P}, p]_k + m_0c^2K_k\}H^{-1} = \{c[\overline{\mathfrak{P}}, p]_k + m_0c^2\overline{K}_k\}H^{-1}, \tag{19}$$

$$\overline{K}_k = \{cK_0p_k + m_0c^2M_k\}H^{-1} = \{c\overline{K}_0p_k + m_0c^2\overline{M}_k\}H^{-1}. \tag{20}$$

Ferner läßt sich leicht zeigen, daß

$$\overline{M}_k^2 = 1 - c^2p_k^2H^{-1} \sim 1 - \beta_k^2, \tag{21}$$

$$\overline{K}_0^2 = 1 - m_0^2c^4H^{-2} \sim \beta^2, \tag{22}$$

$$\overline{K}_k^2 = 1 - c^2H^{-2}(p^2 - p_k^2) \sim 1 - \beta^2 + \beta_k^2, \tag{23}$$

$$\overline{\mathfrak{P}}_k^2 = c^2H^{-2}(p^2 - p_k^2) \sim \beta^2 - \beta_k^2. \tag{24}$$

3. Jetzt lassen sich aus den Gleichungen (11) bis (20) einige interessante Schlüsse ziehen. Die Gleichungen (13) und (14) zeigen, daß die gesamte Schwankung von $\mathfrak{P}$, die durch den absoluten Betrag seines Oszillationsanteiles gegeben wird, gleich dem konstanten Teil von K ist; in gleicher Weise ist die Gesamtschwankung von K gleich dem konstanten Teil von $\mathfrak{P}$. Entsprechende reziproke Beziehungen gelten auch für die Paare α_k und M_k; α_4 und K_0. Ferner sehen wir aus Gleichung (20), die nur konstante Teile enthält, daß $\overline{K}$, $\overline{M}$ und p in derselben Ebene liegen. Ferner ist (18) analog

$$\overline{\mathfrak{P}}_k = \frac{1}{c}[v, \overline{M}]_k,$$

[1]) Die meisten dieser Ergebnisse wurden schon von anderen Verfassern gebracht. Aber wir bringen sie in einer abweichenden Form, die die schönen Beziehungen zwischen den verschiedenen Operatoren zum Ausdruck bringt. (12) und (16) wurden von Al. Proca bzw. E. Schrödinger in genau der oben gegebenen Form abgeleitet.

und dies ist gerade die Beziehung zwischen elektrischem und magnetischem Moment, die Frenkel[1]) in seiner klassischen Behandlung des Kreiselelektrons ableitete. Darüber hinaus liefert dieselbe Gleichung (18)

$$(\overline{\mathfrak{P}}\, p) = 0. \tag{25}$$

Hieraus geht hervor, daß der konstante Teil von $\mathfrak{P}$ (der mit p vertauschbar ist) immer senkrecht auf der Bewegungsrichtung steht. Aus (18) und (20) schließen wir, daß $\overline{K}$ und $\overline{\mathfrak{P}}$ durch die einfache Beziehung

$$\overline{\mathfrak{P}}_k = \frac{H}{m_0 c^2}\,[c\,p\,H^{-1},\ \overline{K}]_k \tag{26}$$

verknüpft sind, was der Form

$$\overline{\mathfrak{P}}_k = \gamma \left[\frac{v}{c},\ \overline{K}\right]_k$$

mit $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ entspricht. Aus (19) und (17) läßt sich zeigen, daß

$$(\overline{M}\, p) = m_0 c^2 H^{-1} (\overline{K}\, p) = m_0 c \overline{K}_0.$$

Das bedeutet, daß die Projektion von $\overline{M}$ auf p gleich dem $m_0 c$-fachen des konstanten Teiles von K_0 ist, oder gleich dem $m_0 c^2 H^{-1}$-fachen der Projektion von $\overline{K}$ auf p. Aus (20), (25), (18) und (23) folgt, daß

$$\left.\begin{aligned}(\overline{\mathfrak{P}}\,\overline{K}) &= m_0 c^2\, H^{-1} (\overline{\mathfrak{P}}\,\overline{M}) = 2\, i m_0 c^2\, H^{-1}\, \overline{K}_0, \\ (\overline{K}\,\overline{\mathfrak{P}}) &= m_0 c^2\, H^{-1} (\overline{M}\,\overline{\mathfrak{P}}) = -\,2\, i m_0 c^2\, H^{-1}\, \overline{K}_0,\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

und

$$(\overline{K}\,\overline{M}) = (\overline{M}\,\overline{K}) = 3\, m_0 c^2 H^{-1}. \tag{28}$$

(28) bedeutet, daß die Projektion von $\overline{M}$ auf $\overline{K}$ gleich $3\, m_0 c^2 H^{-1}$ ist.

Für ein Elektron, das sich mit einer gegenüber der Lichtgeschwindigkeit kleinen Geschwindigkeit bewegt, ist das erste Glied auf den rechten Seiten der beiden Gleichungen (19) und (20) sehr klein, da es von der Größenordnung β^2 ist, und daher gegenüber dem zweiten von der Größenordnung 1 zu vernachlässigen. Infolgedessen haben $\overline{M}$ und $\overline{K}$ in dieser Näherung gleiche Richtung und Größe. Ferner sind, soweit es sich um den Betrag handelt, die Amplituden der Schwingungsanteile von M und K, sowie der konstante Teil von $\mathfrak{P}$ ebenfalls klein von der Größenordnung β. Von $\mathfrak{P}$ bleibt daher vom endlichen Betrage nur der oszillierende Teil. Betrachten wir nun die Reihe der Gleichungen (11) bis (16), so schließen wir, daß für ein langsam bewegtes Elektron kein meßbares elektrisches Moment existiert (da der oszillierende Teil unmeßbar ist) und daß magnetisches und Spin-

[1]) J. Frenkel, Elektrodynamik, Bd. I, 1926, S. 354, Gleichung (50).

Moment im wesentlichen in derselben Richtung liegen und Beträge im Verhältnis $\left(\frac{-eh}{4\pi m_0 c}\right) : \left(\frac{h}{4\pi}\right) = -\frac{e}{m_0 c}$ haben.

Gehen wir nun an die andere Grenze heran, an der sich die Geschwindigkeit des Elektrons der Lichtgeschwindigkeit nähert, so haben wir für eine Bewegung in der x_1-Richtung wegen $p_2 = p_3 = 0$ aus (21), (23) und (24)

$$\begin{aligned} \overline{M}_1^2 &\to 0, \quad \overline{M}_2^2 = \overline{M}_3^2 \sim 1, \\ \overline{K}_1^2 &\to 1, \quad \overline{K}_2^2 = \overline{K}_3^2 \to 0, \\ \overline{\mathfrak{P}}_1^2 &\to 0, \quad \overline{\mathfrak{P}}_2^2 = \overline{\mathfrak{P}}_3^2 \to 1. \end{aligned}$$

Erstens steht $\overline{\mathfrak{P}}$ senkrecht auf der Bewegungsrichtung. Zweitens sieht man leicht aus diesen Werten, daß $\overline{K}$ in die Bewegungsrichtung strebt und $\overline{M}$ in eine zu ihr senkrechte. Dies folgt auch allgemein aus (19) und (20), weil im Falle großer Geschwindigkeit, die der Lichtgeschwindigkeit nahe kommt, das zweite Glied auf den rechten Seiten dieser Gleichungen klein gegenüber dem ersten sein wird.

Bis hierher stimmen unsere Ergebnisse völlig mit den eingangs erwähnten von de Broglie überein. Aber wir konnten bisher noch nicht zeigen, daß $\overline{K}$ und $\overline{M}$ *immer* senkrecht auf $\overline{\mathfrak{P}}$ stehen. Die beiden Gleichungen (18) und (26) sind gute Analoga der klassischen Formen, aus denen man im klassischen Falle bestätigt haben könnte, daß $\overline{K}$ und $\overline{M}$ senkrecht auf $\overline{\mathfrak{P}}$ stehen. Diese Bestätigung läßt sich hier aber nicht erbringen, da weder $\overline{K}$ noch $\overline{M}$ mit $\overline{\mathfrak{P}}$ vertauschbar ist und infolgedessen die Orthogonalität wahrscheinlich nicht exakt auf dem klassischen Wege definiert werden kann. Wir wissen nicht, wie die wirkliche Orthogonalitätsbedingung für zwei nichtvertauschbare hermitesche Matrizen, die als Vektoren betrachtet werden, lautet. Aber im vorliegenden Falle folgt direkt aus (27), daß

$$\left.\begin{aligned} (\overline{M}\,\overline{\mathfrak{P}}) + (\overline{\mathfrak{P}}\,\overline{M}) &= 0, \\ (\overline{K}\,\overline{\mathfrak{P}}) + (\overline{\mathfrak{P}}\,\overline{K}) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Eine sehr plausible Erweiterung des Gedankens von der Orthogonalität zweier nicht-vertauschbarer hermitescher Matrizenvektoren A und B läßt sich dadurch machen, daß man ihr skalares Produkt als $(AB) + (BA)$ definiert, das verschwinden soll, wenn die Vektoren aufeinander senkrecht stehen. Dies steht offenbar mit den klassischen Definitionen in Übereinstimmung. Ferner ist zu bemerken, daß diese Form immer hermitesch ist.

Einigen wir uns auf diese Definition, so verbürgt (29) unmittelbar, daß sowohl $\overline{M}$ als auch $\overline{K}$ auf $\overline{\mathfrak{P}}$ senkrecht stehen.

Hier bietet sich ein gewisser Vorteil, wenn man statt der Operatoren selbst ihre Dichten betrachtet. Seien (μ_1, μ_2, μ_3), (π_1, π_2, π_3) und $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ die Dichten von (M_1, M_2, M_3), $(\mathfrak{P}_1, \mathfrak{P}_2, \mathfrak{P}_3)$ und (K_1, K_2, K_3). Dann können wir leicht aus den von Darwin und Proca[1]) für sie gegebenen Ausdrücken sehen, daß

$$\mu_1 \pi_1 + \mu_2 \pi_2 + \mu_3 \pi_3 = I \cdot J,$$
$$\sigma_1 \pi_1 + \sigma_2 \pi_2 + \sigma_3 \pi_3 = \varrho \cdot J,$$

wo ϱ die Ladungsdichte und I und J zwei von Darwin gegebene Invarianten darstellen. Für eine ebene monochromatische Welle verschwindet J, weswegen die rechten Seiten der beiden obigen Gleichungen Null werden. Daher stehen sowohl die Dichte des magnetischen wie des Spin-Momentes senkrecht auf dem elektrischen Moment.

Zum Schluß möchte ich den Herren Professor N. R. Sen und Dr. S. C. Kar für ihr freundliches Interesse und ihre fördernde Kritik an dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Calcutta, Department of Applied Mathematics, University College of Science, 92, Upper Circular Road.

---

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 627, 1928; Al. Proca, C. R. **194**, 836, 1932.

Über den Elektronenspin und die Theorie des Neutrons.

Von **W. Wessel** in Coimbra.

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Die aus Gründen der Quantenelektrodynamik vorgeschlagene Ergänzung der Diracschen Gleichung durch ein Spinpotential wird hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wasserstoff-Feinstruktur untersucht. Man kann zeigen, daß der ergänzende Term bis zu der erforderlichen Näherung übereinstimmt mit dem nach Schrödingers Definition „ungeraden" Anteil des Coulombschen Potentials. Daraus folgt, daß die *Feinstruktur ungestört* bleibt. Das Zusatzglied gibt das Auftreten einer Reihe von sonst verbotenen Eigenfunktionen frei, die zu Energien nahe $-mc^2$ gehören und Zustände des Elektrons in unmittelbarer Nähe ($\simeq 10^{-13}$ cm) des Kerns darstellen. Es wird versucht, sie mit dem *Neutron* in Verbindung zu bringen. Die zugehörige Ladungsverteilung ist ungefähr die eines Wasserstoffatoms gespiegelt an einer Kugel vom Radius 10^{-11} cm und hat auf kurze Entfernungen ein Potential von Dipolcharakter. Man erhält den *Massendefekt* und durch eine Abschätzung den *Stoßradius* der Neutronen gerade in der beobachteten Größenordnung. Bei den Wasserstoff-Eigenfunktionen wird eine kleine Unvollkommenheit der Diracschen Theorie behoben.

§ 1. Inhaltsübersicht. Diracs relativistische Gleichung des Elektrons enthält bekanntlich eine Beziehung auf den Spin nur in Gestalt der von ihm α_k, ϱ_3 genannten Operatoren, die auf die Koordinaten des „vierten Freiheitsgrades" wirken. Nach den kanonischen Gleichungen stellen die α_k die Geschwindigkeit $\left(\alpha_k = -\frac{\dot{\mathfrak{r}}_k}{c}\right)$ dar, und ϱ_3 entspricht im Mittel $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$. Die Gleichung enthält also in diesen Größen keinen *Tensor*, der einem eigentlichen *Moment* des Elektrons entspräche. Man erkennt das vollkommen deutlich, wenn man sie in ihrer naturgemäßen „Spinor"form schreibt, in der sie dann nur von Vektoren und Halbvektoren gebildet wird[1]). Ein Tensor zweiter Stufe tritt erst auf, wenn man künstlich von der Gleichung erster Ordnung zu einer der Gordon-Schrödingerschen Wellengleichung nachgebildeten Form zweiter Ordnung übergeht, wie Dirac in seiner ersten Arbeit gezeigt hat. Man hat sich daher gewöhnt, den Spin als eine Eigenschaft der relativistischen Kinematik aufzufassen, die erst durch eine Reihe von eigentümlichen Verknüpfungen gerade als Moment in Erscheinung tritt, und betrachtet es als einen Gewinn der Theorie, daß man sich die Elementarpartikel nur als Sitz einer *Ladung* zu denken hat.

[1]) Über Spinorrechnung siehe B. L. v. d. Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin 1932. Die Hilfsmittel für die spinorielle Formulierung der vorliegenden Theorie, auf die wir nicht eingehen, findet man bei O. Uhlenbeck u. G. E. Laporte, Phys. Rev. **37**, 1380, 1552, 1932.

In der Quantenelektrodynamik hat sich aber die Diracsche Gleichung bisher nicht bewährt, und der Verfasser[1]) glaubte zeigen zu können, daß das eben auf dem Fehlen eines eigentlichen Spinpotentials beruht. Nach unserer Annahme soll das Elektron *wirklich* ein Moment haben. Es wurde sogar die Auffassung zu begründen versucht, daß die Reaktionskräfte der Strahlung nur an diesem Momente angriffen und daß in das Vektorpotential nur *äußere* Kräfte einzuführen seien. Dieser Frage und der in diesem Falle notwendig werdenden Einführung eines Integraloperators soll hier zunächst nicht weiter nachgegangen werden, denn die Voraussetzung für diese Problemstellung ist, daß umgekehrt die Einwirkung der äußeren Kräfte auf das Moment des Elektrons so klein ist, daß man nicht mit gesicherten Tatsachen in Widerspruch kommt. Die Untersuchung, ob diese Voraussetzung für den nächstliegenden und bestuntersuchten Fall der Wasserstoff-Feinstruktur erfüllt ist, bildet den ersten Teil dieser Arbeit. Sie ergibt folgendes Zusammentreffen.

Schrödinger hat in einer bekannten Arbeit[2]) vorgeschlagen, da man dem Auftreten negativer Energien als Eigenwerten der Diracschen Gleichung nicht entgehen kann, ihr Vorhandensein physikalisch unwirksam zu machen durch Ausschließung der *Übergänge* nach den zugehörigen stationären Zuständen. Man erreicht das nach Schrödinger durch Hinzufügung eines sehr kleinen Operators zum Coulombschen Potential, der die Hamiltonsche Funktion zu einem „geraden" Operator ergänzt. Der (negativ) hinzugefügte Operator ist *un*gerade, und das hat, wie Schrödinger zeigt, zur Folge, daß die Feinstruktur nicht gestört wird und daß die Termverschiebung sogar klein bleibt gegen die natürliche Linienbreite.

Der fragliche Operator ist, speziell beim Wasserstoffproblem, ein äußerlich einfaches, aber in Wahrheit sehr zusammengesetztes Gebilde, und zu seiner Analyse sind, soviel uns bekannt ist, noch gar keine Ansätze gemacht. Man kann ihn, und zwar in den ersten Näherungen eindeutig, nach Potenzen der Feinstrukturkonstanten (γ) entwickeln. Da die Feinstrukturstörung selber proportional γ^4 ist, muß man diese Entwicklung, wenn man die Feinstruktur richtig erhalten will, mindestens bis γ^4 fortsetzen. Tut man das, so erkennt man, daß der Operator bis zu dieser Näherung einschließlich *genau übereinstimmt mit dem für das Coulombsche Feld spezialisierten Spinpotential*, vorausgesetzt, daß man eine zur Zeit modellmäßig nicht entscheidbare *Zweideutigkeit* hinsichtlich der Einführung des relati-

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **76**, 337, 1932.
[2]) E. Schrödinger, Berliner Akd. Ber. (phys.-math. Kl.) 1931, S. 63, Nr. 3.

vistischen Magnetfeldes in dem der Hypothese günstigen Sinne löst. Dann stört auch das Spinpotential die Feinstruktur nicht.

Die Weiterverfolgung der Übereinstimmung in die höheren Näherungen wäre wegen der Nichtvertauschbarkeit der in Schrödingers Operator eingehenden Größen sehr verwickelt und ist wegen der Unsicherheit in den Relativitätskorrektionen des Spinpotentials gegenwärtig nicht möglich. Wir vermuten auch nicht, daß sie besteht. Die Übereinstimmung der ziemlich komplizierten Operatoren bis γ^4 ist allerdings überraschend; unseres Erachtens ist sie aber zufällig bzw. nur auf Dimensionsgründe zurückzuführen und beweist nichts, als wir damit beweisen wollen: daß unser Operator bis γ^4 ungerade ist. Seine Einführung in die Diracsche Gleichung erfolgt nämlich nach Schrödingers und unserem Vorschlage nicht im gleichen, sondern in *entgegengesetztem* Sinne. Nach Schrödinger soll man den (vollständigen!) Operator vom Coulombschen Potential *abziehen*, damit ein gerader Operator zurückbleibt; das Spinpotential muß man dagegen dem Coulombschen Potential *hinzufügen*. Für unseren Ansatz und gegen den Schrödingerschen sprechen zwei Umstände. Erstens sind nach Waller[1]) die Zustände negativer Energie in Diracs Dispersionstheorie unentbehrlich als Zwischenzustände bei der Streuung von Strahlung. Sie bestimmen die kohärente Streustrahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen durch Atome, und die Ableitung der klassischen Streuformel für freie Elektronen beruht sogar nur auf ihnen. Man kann also die Übergänge dahin nicht ausschließen, auch nicht näherungsweise. Zweitens bleibt mit dem Spinpotential durch den Tensorcharakter des Spins die relativistische Invarianz der Diracschen Gleichung erhalten, während das bei dem vollständigen, ungeraden Term nicht exakt der Fall ist[2]). Allerdings ist relativistische Invarianz in der Quantenmechanik nicht unbesehen oberstes Gesetz, und die ebenfalls von Schrödinger empfundene Schwierigkeit der Definition eines Bezugssystems erhebt sich auch hier; es bietet sich aber zugleich auch eine Lösung von besonderer Einfachheit.

Der übrige Teil der Arbeit ist der Integration des Wasserstoffproblems bei Berücksichtigung der Zusatzglieder gewidmet. Die eigentlichen Wasserstoffeigenfunktionen werden dadurch so gut wie gar nicht beeinflußt, doch wird ein kleiner Schönheitsfehler der Diracschen Theorie ausgemerzt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Grundzustandes wird nämlich, wie zuerst Darwin[3]) bemerkt hat, bei $r = 0$ ganz schwach (wie $r^{-\gamma^2}$) unendlich. Das

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930.
[2]) E. Schrödinger, Ann. Inst. H. Poincaré **2**, 269, 1932.
[3]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

stört die Konvergenz der in Frage kommenden Integrale in keiner Weise, läßt aber schon vermuten, daß die Gleichung für sehr kleine Werte des Radiusvektors noch nicht in Ordnung ist. Dieser Mangel wird durch die Zusatzglieder behoben, indem sie sämtliche Eigenfunktionen für allerkleinste Radienwerte exponentiell zum Verschwinden bringen.

Viel bemerkenswerter ist das Auftreten eines ganz neuen Funktionensystems. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß das Hinzutreten von höheren Potenzen von $1/r$ zum Coulombschen Potential die Möglichkeit für das Zustandekommen weiterer Potentialminima und damit nach der Bohrschen Theorie von stationären Zuständen gibt, und bei der Korrespondenz zwischen Bohrscher und exakter Quantenmechanik sind solche dann auch in der strengen Theorie zu erwarten. Sie kommen folgendermaßen zustande[1]).

Die Integration der Diracschen Gleichung in der gewöhnlichen Form liefert je ein im Unendlichen verschwindendes Funktionensystem für positive und negative (diskrete) Energie. Das erstere wird durch die Randbedingung bei $r = 0$ vollständig festgelegt, das letztere wird aber dort unendlich. Dadurch hat das Wasserstoffproblem *kein* diskretes Spektrum negativer Energie, sondern das doppelte Vorzeichen der Energie wird erst bei den Eigenfunktionen des Kontinuums möglich. *Diese bei $r = 0$ unendlich werdenden, diskreten Funktionen negativer Energie* werden dort durch die Zusatzglieder in derselben Weise wie die Wasserstoffunktionen zum Verschwinden gebracht und dadurch zu Eigenfunktionen.

Die Maxima dieser Funktionen liegen in Radienbereichen von 10^{-13} cm und damit in *Kerndimensionen*. Die Ausdehnung der Quantenmechanik auf diese Gebiete erfolgt, was die Relativität betrifft, nach einem heuristischen Prinzip, auf das man durch den Zusammenhang mit Schrödingers Term ziemlich zwangläufig geführt wird und das uns wegen seiner Einfachheit sehr des weiteren Nachdenkens wert erscheint. Für die Funktionen ist eine Anwendung auf das vor einem Jahr von Curie, Joliot[2]) und Chadwick[3]) entdeckte *Neutron* unmittelbar naheliegend. Tatsächlich erhält man für seinen *Massendefekt* und *Stoßradius* so gute Zahlwerte, daß es schwer wird, die Übereinstimmung für zufällig zu halten, obwohl die Fragen des *Spins* und der *negativen kinetischen Energie* ganz ungelöst bleiben. Wir

[1]) Hinsichtlich der folgenden Zuordnung entspricht unsere Theorie ganz derjenigen von R. M. Langer u. N. Rosen, Phys. Rev. **37**, 1579, 1931. (Siehe auch J. L. Destouches, Etat actuel de la théorie du neutron, Paris 1932.)

[2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 237, 708, 1229, 1932.

[3]) J. Chadwick, Nature **192**, 312, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932.

leiten zunächst eine Näherungslösung ab, die eine besonders bequeme analytische Form hat, und diskutieren daran die physikalischen Eigenschaften des Modells. Danach berechnen wir die Eigenfunktionen für positive und negative Energie genauer und bestätigen dabei die Erhaltung der Feinstrukturniveaus sowie die Berechtigung der Näherungsformel.

§ 2. Einführung des Spinpotentials. Das Spinglied wurde ursprünglich [vgl. (8) a. a. O.] in der Form

$$-\frac{e\,h}{4\,\pi\,m\,c}\,i\,\varrho_2\,(i\,\varrho_1\,(\sigma\,\mathfrak{E})+(\sigma\,\mathfrak{H})) \tag{1}$$

eingeführt; es ist aber aus Gründen der Darstellung des Stromes natürlicher, ϱ_2 durch $i\varrho_3$ zu ersetzen [was in bezug auf die Invarianz keinen Unterschied macht[1])] und die Ergänzung folgendermaßen vorzunehmen. Man hat nach Gordon[2]) den antisymmetrischen Tensor

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}_l &= \frac{i\,e\,h}{4\,\pi\,m\,c}\,\psi^*\,\varrho_3\,\alpha_i\,\alpha_k\,\psi,\\ \mathfrak{P}_l &= \frac{i\,e\,h}{4\,\pi\,m\,c}\,\psi^*\,\varrho_3\,\alpha_l\,\psi\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$(i\,k\,l) = (1\,2\,3)$$

als Dichte der magnetischen und elektrischen Polarisation eines Stromes Diracscher Elektronen anzusehen. Unter e ist $|e|$ zu verstehen. Nach einer Regel von Dirac ist auch $\alpha_i\alpha_k = i\sigma_l$. Zwecks einheitlicher Vektorbezeichnung, die weiter unten nicht zu entbehren ist, setzen wir

$$\left.\begin{aligned}\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 &= \mathfrak{f},\\ \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 &= \frac{\mathfrak{c}}{c}\,^3).\end{aligned}\right\} \tag{*}$$

---

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **72**, 68, 1931.

[2]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928.

[3]) Das näherliegende $\mathfrak{a}$ ist etwas farblos und wegen der Kollisionen mit a, a_H unerwünscht. Die natürliche Schreibweise $\mathfrak{v}/c$ empfiehlt sich nicht, weil die α_k von der „Größenordnung" 1 sind und die Entwicklungen nach v/c dann ganz verwirrt werden würden. Mit Gordon und zahlreichen anderen Autoren schreiben wir ferner im Gegensatz zu Dirac und früherem eigenen Gebrauch die α_k und ϱ_3 mit dem umgekehrten Vorzeichen, was erlaubt und natürlicher ist. Die σ_k bzw. $\mathfrak{f}$ *behalten* dabei ihr Vorzeichen. Dagegen vermögen wir uns der Bezeichnungsweise $\varrho_3 \doteq \alpha_4$ nicht anzuschließen, denn ϱ_3 ist nicht die vierte Weltkomponente zu α_1, α_2, α_3, sondern zu $\varrho_3\alpha_1$, $\varrho_3\alpha_2$, $\varrho_3\alpha_3$ und bildet mit $i\varrho_1$, ϱ_2 eine auch physikalisch (V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931) ausgezeichnete Untergruppe.

Damit wird also

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M} &= -\frac{eh}{4\pi mc}\,\psi^*\varrho_3\mathfrak{f}\,\psi,\\ \mathfrak{P} &= \frac{ieh}{4\pi mc^2}\,\psi^*\varrho_3\mathfrak{c}\,\psi.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Läßt man die Dichtefunktion $\psi^*\psi$ beiseite, so sind also

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{m} &= -\frac{eh}{4\pi mc}\varrho_3\mathfrak{f},\\ \mathfrak{p} &= \frac{ieh}{4\pi mc^2}\varrho_3\mathfrak{c}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

als magnetisches und elektrisches Moment des Elektrons anzusprechen. Letzteres verschwindet bei Abwesenheit äußerer Kräfte im Ruhsystem (Gordon, l. c.). Nun hat eine Ladung $-e$ im Felde des Potentials V eine Energie $-eV$, ferner ein elektrischer Dipol vom Moment $\mathfrak{p}$ im Felde $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} V$ die Energie $-(\mathfrak{p}\mathfrak{E})$, also eine Kombination von beiden die Energie $-eV-\mathfrak{p}\mathfrak{E}$. Kommt noch eine magnetische Energie $-(\mathfrak{m}\mathfrak{H})$ hinzu, so ist also die gesamte potentielle Energie $-eV-\mathfrak{p}\mathfrak{E}-\mathfrak{m}\mathfrak{H}$. Diracs Gleichung[1]) lautet demzufolge und zufolge (4)[2]):

$$E = \varrho_3 mc^2 + \mathfrak{c}\left(\mathfrak{p}+\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) - eV - \frac{eh}{4\pi mc}\varrho_3\left(i\frac{\mathfrak{c}}{c}\mathfrak{E}-\mathfrak{f}\mathfrak{H}\right). \tag{5}$$

Die entsprechende Wellengleichung ist wie früher[3]) aus einer invarianten Wirkungsfunktion abzuleiten, deren elektrodynamischer Teil jetzt

$$S = \frac{1}{c}\int\int \mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}t\left\{e\psi^*\left(\frac{\mathfrak{c}}{c}\mathfrak{A}-V\right)\psi - \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2-\mathfrak{H}^2) - (\mathfrak{P}\mathfrak{E}+\mathfrak{M}\mathfrak{H})\right\} \tag{6}$$

lautet ($\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}t$ = Weltelement). Die Invarianz des letzten Terms folgt daraus, daß wegen $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{H} = \mathfrak{B} - 4\pi\mathfrak{M}$ der Zuordnung

$$H_{23} = \mathfrak{H}_1,\ H_{14} = -i\mathfrak{D}_1;\quad F_{23} = \mathfrak{B}_1,\ F_{14} = -i\mathfrak{E}_1 \text{ usw.}$$

hinsichtlich der Momente

$$M_{23} = M_1,\ \ldots,\ M_{14} = i\mathfrak{P}_1$$

zur Seite tritt. Es ergibt sich zunächst

$$\mathfrak{P}\mathfrak{E} + \mathfrak{M}\mathfrak{B} = \tfrac{1}{2}M_{ik}F^{ik} = \text{Invariante};$$

die Übereinstimmung mit dem Term in (6) hat also zur Voraussetzung $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$, d. h. unter den $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ in (5) sind die Feldstärken im leeren Raume

[1]) P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930. § 74. Der Hinweis l. c. bedeutet im folgenden immer das Buch.

[2]) Mit $\mathfrak{p}$ ist hier und weiterhin natürlich der *Impuls* gemeint.

[3]) C. G. Darwin, l. c.

zu verstehen, die auf die Partikel einwirken, wie auch bei der Ableitung von (5) angenommen wurde. Da die in (6) neu eingeführten Glieder von den $\mathfrak{A}$, V nicht und von ihren Ableitungen nur linear abhängen, ändert sich bei der Variation nach den Potentialen nichts, und man erhält wie früher die Strom- und Ladungsdichte

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{i} &= -\,e\psi^*\,\mathfrak{c}\,\psi, \\ \varrho &= -\,e\psi^*\psi. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Gleichung (5) bildet die Grundlage unserer Theorie. Der Zusatz entspricht der Formel (1) mit der erwähnten Veränderung [beachte auch die Anmerkung zu (*)] und der Diracschen (§ 7δ, l. c.) bis auf den aus Invarianzgründen hinzukommenden Faktor ϱ_3[1]).

Wir spezialisieren nun die Feldgrößen für den Fall des Wasserstoffproblems. Dabei denken wir uns $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, im Gegensatz zu $\mathfrak{A}$ und V, die mit $\mathfrak{p}$, E die Komponenten der Vierergeschwindigkeit bilden[2]), im Bezugssystem des Elektrons genommen[3]). Um die erforderliche Näherung abzuschätzen, denken wir uns die Energie nach Potenzen der Feinstrukturkonstanten

$$\gamma = \frac{2\pi e^2}{hc} \cong \frac{1}{137} \tag{8}$$

entwickelt:

$$E = mc^2\,(1 - \gamma^2\eta_1 - \gamma^4\eta_2 \ldots). \tag{9}$$

Das Glied mit η_1 bestimmt bekanntlich die Balmerterme, das Glied mit η_2 die Feinstruktur. Da wir uns für die letztere interessieren, müssen wir in den Zusatzgliedern in (5) ebenfalls bis γ^4 gehen. Von ihnen hat das erste folgende Größenordnung: $\mu = eh/4\pi mc$ ist als Bohrsches Magneton gleich

$$\mu = \pi a_H^2 \cdot \frac{J}{c}, \tag{10}$$

(a_H = Wasserstoffradius; μ = Fläche πa_H^2 mal Kreisstrom J/c), wobei $J = e\nu$ und ν rund gleich Balmerterm: h ist; ferner ist

$$|\mathfrak{E}| \simeq \frac{e}{a_H^2}$$

also

$$\mu\,|\mathfrak{E}| \simeq \frac{\pi e^2 \nu}{c} \cong \frac{\pi e^2}{c} \cdot \frac{mc^2\gamma^2}{h} \simeq \gamma^3 \cdot mc^2. \tag{11}$$

---

[1]) Vgl. auch Paulis magnetisches Neutron. J. F. Carlson und J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **41**, 763, 1932.

[2]) V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

[3]) Dieser nicht selbstverständliche Ansatz ist durch die halbrelativistische Theorie sehr nahegelegt (siehe unten).

Die Spinoperatoren sind alle von der „Größenordnung" 1. Wir haben also bei dem Gliede mit $\mathfrak{E}$ noch Relativitätskorrektionen proportional v/c zu berücksichtigen, denn beim Wasserstoff ist $v/c \simeq \gamma$. Da sich $\mathfrak{E}$ von seinem Werte $\mathfrak{E}_0$ im Ruhsystem des Beobachters nur proportional v^2/c^2 unterscheidet, haben wir einfach

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 = \frac{e\,\mathfrak{r}}{r^3}. \tag{12}$$

Das magnetische Feld im mitbewegten System ist in erster Näherung, da es im Ruhsystem verschwindet

$$\mathfrak{H} = -\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right], \tag{13}$$

muß also gerade noch berücksichtigt werden. Für $\mathfrak{v}$ findet man in Diracs Theorie $\mathfrak{c}$ mit den Eigenwerten $\pm c$. Dieser Operator hat also gewiß nicht die Bedeutung der Geschwindigkeit eines mit dem Elektron bewegten Bezugssystems. Nach Schrödinger[1]) kann man ihn aber für den Fall der kräftefreien Bewegung (was in dieser Näherung genügt) spalten in

$$\mathfrak{c} = c^2 H^{-1}\,\mathfrak{p} + \mathfrak{Z}. \tag{14}$$

Dabei ist H die Hamiltonsche Funktion der freien Partikel und $\mathfrak{p}$ der Impuls; der erste Term stellt also $\mathfrak{v}$ ganz im Sinne der Relativitätstheorie dar. Dagegen ist $\mathfrak{Z}$ eine hochfrequente „Zitterbewegung", die eben das Zustandekommen der Eigenwerte $\pm c$ bewirkt. Es erscheint sehr natürlich, den Term $\mathfrak{Z}$ für die Lorentztransformation *einfach wegzulassen* und unter $\mathfrak{v}$ nur den *ersten* Term in (14) zu verstehen. Für H genügt in dieser Näherung $H = mc^2\varrho_3$, $H^{-1} = \varrho_3/mc^2$; folglich ist $\mathfrak{v} = \varrho_3\mathfrak{p}/m$. Man kann hier mit ganz dem gleichen Rechte $+\varrho_3$ oder $-\varrho_3$ schreiben, weil ϱ_3 die Eigenwerte ± 1 hat. Der Vergleich mit der vielfach angewandten[2]), *halb*relativistischen Theorie verlangt hier das *Minus*zeichen[3]). Es ist also

$$\mathfrak{H} = \varrho_3\left[\frac{\mathfrak{p}}{mc}\,\mathfrak{E}_0\right] = \frac{e}{mc}\,\varrho_3\left[\mathfrak{p}\,\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right] = -\frac{e}{mc}\,\varrho_3[\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}]\frac{1}{r^3} \tag{15}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Berliner Akad. Ber. 1930, S. 418, Nr. 14.

[2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **59**, 680, 1930; **60**, 320, 1930; J. Hargreaves, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 568, 1929.

[3]) Dieser Vergleich ist bei dem letzten Gliede in (16) möglich, weil dort ϱ_3 wieder herausfällt. Man kann leider diesen Punkt zur Zeit modellmäßig nicht entscheiden und ist auf diese Analogie angewiesen. In der angenäherten Theorie tritt der betreffende Term noch mit einem Faktor $\frac{1}{2}$ auf. Nach einer älteren, zuerst von L. H. Thomas (Nature **117**, 514, 1926) begründeten Auffassung ist dieser Faktor kinematischen Ursprungs und zu (13) hinzuzufügen. In der Diracschen Theorie ist aber dieser Deutung wohl kaum noch ein Inhalt zu geben.

zu nehmen. Mit Einsetzung von (12) und (15) und mit $V = e/r$, $\mathfrak{A} = 0$ geht die Grundgleichung (5) über in

$$E = \varrho_3 m c^2 + \mathfrak{c}\,\mathfrak{p} - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2 h}{4\pi m c}\left(i\varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}}{c\,r^2} + \frac{1}{mc}[\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}]\frac{1}{r^3}\right). \tag{16}$$

Wir haben nun zu zeigen, daß die Zusatzterme *ungerade* sind.

§ 3. Vergleich mit Schrödingers Term. Nach Schrödinger soll man von $-\frac{e^2}{r}$ den folgenden „ungeraden" Operator abziehen:

$$U = -\frac{e^2}{2}(r^{-1} - |(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2|^{-1/2}). \tag{17}$$

Dabei bedeuten

$$\left.\begin{aligned} 2\mathfrak{x} &= \frac{hc}{2\pi i} H^{-1}\mathfrak{c}, \\ \mathfrak{c} &= \frac{\mathfrak{c}}{c} - cH^{-1}\mathfrak{p}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

$\mathfrak{p}$ den Impuls und

$$H = \varrho_3 mc^2 + \mathfrak{c}\,\mathfrak{p} \tag{19}$$

die Hamiltonsche Funktion der kräftefreien Partikel. Aus den Vertauschungsregeln der $\mathfrak{c}$ und ϱ_3 folgt

$$H^{-1} = \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{p} + \varrho_3 mc^2}{m^2c^4 + c^2\mathfrak{p}^2}, \tag{20}$$

also

$$2\mathfrak{x} = \frac{h}{2\pi i mc}\,\frac{\varrho_3\,\mathfrak{c}/c + (\mathfrak{c}\,\mathfrak{p}/mc^2)\cdot\mathfrak{c}/c - \mathfrak{p}/mc}{1 + (p/mc)^2}. \tag{21}$$

Wir versuchen nun, den Operator (17) ebenfalls nach Potenzen von γ zu entwickeln und legen dazu $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{p}$ die Größenordnung bei, die sie im Wasserstoffatom haben, also

$$r \cong a_H, \quad p = mv = mc\cdot\frac{v}{c} \simeq mc\cdot\gamma.$$

Ferner spielt die Länge

$$l_0 = \frac{h}{2\pi mc} = 3{,}87\cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm} \tag{22}$$

eine Rolle. Der Wasserstoffradius $a_H = h^2/4\pi^2 mc^2$ und die Länge e^2/mc^2, die kurz der Elektronenradius heißen möge, drücken sich dadurch aus als

$$\left.\begin{aligned} a_H &= l_0 : \gamma = 0{,}53\cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}, \\ a &= l_0\cdot\gamma = 2{,}83\cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Der Operator $\mathfrak{x}$ ist nun entwickelbar in der Form

$$\mathfrak{x} = l_0(\mathfrak{x}_0 + \gamma\mathfrak{x}_1 + \gamma^2\mathfrak{x}_2 + \cdots)$$

wobei $\mathfrak{x}_0, \mathfrak{x}_1 \ldots$ (die Bezeichnungen sollen nur ganz vorübergehend gebraucht werden) von der Größenordnung 1 sind, und der zweite Term des Operators (17) hat wegen

$$r \cong \frac{l_0}{\gamma}, \quad e^2/l_0 = m c^2 \gamma$$

die Gestalt

$$\frac{m c^2 \gamma^2}{|\mathfrak{r}_0 - 2\gamma(\mathfrak{x}_0 + \gamma \mathfrak{x}_1 + \cdots)|}, \tag{24}$$

wobei ebenfalls $|\mathfrak{r}_0| \cong 1$. Um also Störungen bis γ^4 einschließlich zu berücksichtigen, muß man (24) bis zur ersten Potenz des Terms mit $\mathfrak{x}_1$, also $\mathfrak{x}$ bis zur ersten Potenz von $\mathfrak{p}/mc$ entwickeln, d. h. es ist

$$2\mathfrak{x} = \frac{l_0}{i}\left\{\varrho_3 \frac{\mathfrak{c}}{c} + \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{p}}{m c^2} \cdot \frac{\mathfrak{c}}{c} - \frac{\mathfrak{p}}{mc}\right\}$$

zu nehmen. Damit wird

$$(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2 = r^2 - \mathfrak{r} \cdot 2\mathfrak{x} - 2\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{r} + (2\mathfrak{x})^2 = r^2 + 2 i l_0 \varrho_3 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})/c$$
$$+ i l_0 \{\mathfrak{r}(\mathfrak{c}\,\mathfrak{p})\,\mathfrak{c} + (\mathfrak{c}\,\mathfrak{p})(\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})\}\, m c^3 - i l_0 (\mathfrak{p}\,\mathfrak{r} + \mathfrak{r}\,\mathfrak{p})/mc - l_0^2 (\varrho_3 \mathfrak{c})(\varrho_3 \mathfrak{c})/c^2,$$

sodann wegen

$$\mathfrak{p}\,\mathfrak{r} - \mathfrak{r}\,\mathfrak{p} = 3 \cdot \frac{h}{2\pi i},$$

$$(\mathfrak{c}\,\mathfrak{p})\,\mathfrak{r} - \mathfrak{r}(\mathfrak{c}\,\mathfrak{p}) = \mathfrak{c} \cdot \frac{h}{2\pi i},$$

$$(\varrho_3 \mathfrak{c})(\varrho_3 \mathfrak{c}) = -\mathfrak{c}\,\mathfrak{c} = -3c^2,$$

indem sich zwei Terme mit $3 l_0^2$ fortheben:

$$(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2 = r^2 + 2 i l_0 \varrho_3 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})/c + 2 i l_0 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{p})(\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})/mc^3 - 2 i l_0 (\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})/mc + 3 l_0^2,$$

endlich wegen

$$(\mathfrak{c}\,\mathfrak{p})(\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})/c^2 = \mathfrak{p}\,\mathfrak{r} + i\{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}]$$

$$(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2 = r^2 + 2 i l_0 \varrho_3 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})/c - 2 l_0 \{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}]/mc + 3 l_0^2.$$

Da r mit $[\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}]$ und allen anderen Größen der rechten Seite vertauschbar ist, kann man ohne weiteres mit r^2 durchdividieren und

$$\{(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2\}^{-1/2} = \frac{1}{r}\left\{1 - \frac{1}{2}\left(2 i l_0 \varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}}{c r^3} - 2 \frac{l_0}{mc} \{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}] \frac{1}{r^3} + 3 \frac{l_0^2}{r^2}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{3}{8}\left(2 i l_0 \varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}}{c r^2}\right)^2 \cdots\right\}$$

bilden. Die beiden letzten Terme heben sich wegen

$$\varrho_3 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}) \cdot \varrho_3 (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}) = -(\mathfrak{c}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}) = -c^2 r^2$$

auf und es bleibt einfach

$$\{(\mathfrak{r} - 2\mathfrak{x})^2\}^{-1/2} = \frac{1}{r}\left(1 - i l_0 \varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}}{c r^3} + \frac{l_0}{mc} \{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}] \frac{1}{r^3}\right),$$

oder endlich nach (17):

$$\left.\begin{aligned} U &= -\frac{e^2}{2r}\left(i l_0 \varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\mathfrak{r}}{c r^3} - \frac{l_0}{mc}\mathfrak{f}[\mathfrak{p}\mathfrak{r}]\frac{1}{r^3}\right) \\ &= -\frac{e^2 h}{4\pi m c}\left(i\varrho_3 \frac{\mathfrak{c}\mathfrak{r}}{c r^3} + \frac{1}{mc}\mathfrak{f}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]\frac{1}{r^3}\right). \end{aligned}\right| \qquad (25)$$

Wie man sich durch Vergleich überzeugt, stimmt U genau mit unserem Zusatzterm in (16) überein; damit ist dessen Ungeradheit bis γ^4 erwiesen. Nach **Schrödinger** hätte man jedoch U von $-\frac{e^2}{r}$ *abzuziehen*, worüber bereits in der Einleitung gesprochen wurde.

Unser Beweis ist schlüssig bis auf die Unsicherheit in (15). Man kann jedenfalls mit Bestimmtheit sagen: *wenn* man das Spinpotential in der von uns angenommenen Weise einführen will, verlangt für das zur Zeit nicht sicher bestimmbare, relativistische Magnetfeld die *Erfahrung* den angegebenen Wert, insbesondere die *Weglassung der Zitterbewegung*. Wir betonen diesen letzteren, hier ziemlich selbstverständlichen Sachverhalt, weil er weiter unten noch wesentlich wird.

§ 4. Erhaltung des Drehimpulses. Wir wenden uns nun der Integration von (16) zu. Ein erstes Integral der ungestörten Gleichung ist bekanntlich der Drehimpulssatz, d. h. die Konstanz der Summe von Bahndrehimpuls und Spin

$$\mathfrak{D} = [\mathfrak{r}\mathfrak{p}] + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\mathfrak{f} = \text{const.} \qquad (26)$$

Beim Anblick der Zusatzglieder sollte man eigentlich nicht erwarten, daß er weiter gilt, denn das erste hat ausgesprochen die Natur eines Dipolpotentials und nicht eines Zentralfeldes. Merkwürdigerweise bleibt aber der Satz erhalten!

Zum Beweise genügt es, die Vertauschbarkeit von (26) mit $\varrho_3(\mathfrak{c}\mathfrak{r})$ und $\mathfrak{f}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]$ nachzuweisen, weil $1/r^3$ mit $\mathfrak{f}$ ohnehin, mit $[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]$ als Zentralkraft kommutiert. Was das zweite Glied betrifft, so läßt es sich identisch schreiben

$$\mathfrak{f}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}] = \frac{2\pi}{h}\left\{\mathfrak{D}^2 - [\mathfrak{r}\mathfrak{p}]^2 - \frac{3}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\right\} \qquad (27)$$

und hier sind alle Größen der rechten Seite mit (26) vertauschbar. Für das erste berechnet man mit den Regeln für $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{p}$ (ϱ_3 kann weggelassen werden, weil mit $\mathfrak{D}$ vertauschbar):

$$[\mathfrak{r}\mathfrak{p}](\mathfrak{c}\mathfrak{r}) - (\mathfrak{c}\mathfrak{r})[\mathfrak{r}\mathfrak{p}] = \frac{h}{2\pi i}[\mathfrak{r}\mathfrak{c}], \qquad (28)$$

ferner mit den Regeln $\mathfrak{f}_1 \mathfrak{c}_2 = -\mathfrak{c}_2 \mathfrak{f}_1 = i\mathfrak{c}_3$ usw. zum Beispiel:

$$\mathfrak{f}_1(\mathfrak{c}\mathfrak{r}) - (\mathfrak{c}\mathfrak{r})\mathfrak{f}_1 = 2i(\mathfrak{c}_3 y - \mathfrak{c}_2 z) = -2i[\mathfrak{c}\mathfrak{r}]_1$$

also

$$\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\left\{\mathfrak{f}(\mathfrak{c}\mathfrak{r}) - (\mathfrak{c}\mathfrak{r})\mathfrak{f}\right\} = -\frac{ih}{2\pi}[\mathfrak{c}\mathfrak{r}] = -\frac{h}{2\pi i}[\mathfrak{r}\mathfrak{c}], \tag{28'}$$

was sich gegen (28) gerade aufhebt.

Danach kann man ganz in derselben Weise wie Dirac (§ 77, l. c.) auf Polarkoordinaten übergehen, weil sich die dafür benötigte Konstanz von

$$\varrho_3\left(\mathfrak{f}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}] + \frac{h}{2\pi}\right)$$

durch eine entsprechende Rechnung ebenfalls beweisen läßt. Nach Dirac ist auf Grund von (26)

$$\mathfrak{r}\mathfrak{c} = \varepsilon\, cr$$

$$c\mathfrak{p} = \varepsilon c p_r - \frac{ihc}{2\pi}\varepsilon\varrho_3\frac{k}{r} \tag{29}$$

zu setzen[1]). Die Größe k ist aller positiven und negativen, ganzzahligen Werte mit Ausnahme der Null fähig; die Matrizen ε und ϱ_3 sind antikommutativ und sonst mit allen Variablen vertauschbar; ihre Quadrate sind gleich der Einheitsmatrix. Nach Ausführung der Substitution (29) nimmt (16) folgende Form an:

$$E = \varrho_3 mc^2 + c\left(\varepsilon p_r - \frac{ih}{2\pi}\varepsilon\varrho_3\frac{k}{r}\right) - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2 h}{4\pi mc}\left(i\varrho_3\frac{\varepsilon}{r^3} - \frac{h}{2\pi mc}(\varrho_3 k + 1)\frac{1}{r^3}\right),$$

oder unter Heranziehung von (23) und geeigneter Zusammenfassung der Glieder:

$$E = \varrho_3 mc^2 + c\varepsilon p_r - \frac{e^2}{r} - \frac{hc}{2\pi}\, i\,\frac{\varepsilon\varrho_3}{r}\left(k - \frac{a}{2r}\right) + \frac{hc}{2\pi}\,\frac{a l_0}{2r^3}(\varrho_3 k + 1). \tag{30}$$

§ 5. Anwendung auf das Neutron. Die Störung der Wasserstoffunktionen durch die Zusatzglieder in (30) ist physikalisch nicht besonders interessant und möge erst weiter unten behandelt werden. Dagegen knüpft sich ein besonderes Interesse an folgende Überlegung: denkt man sich in der Bohrschen Theorie des Wasserstoffs noch einen Term δ/r^n mit einem

[1]) Mit G. Rumer, Phys. ZS. **32**, 601, 1931 schreiben wir wegen des besseren Anschlusses an die gewöhnliche Bezeichnungsweise k statt j.

sehr kleinen Koeffizienten δ zum Coulombschen Potential hinzugefügt, so findet man durch eine leichte Rechnung, daß bei sehr kleinen Radien, wo das Coulombsche Glied neben diesem Term vernachlässigt werden kann, noch weitere stationäre Bahnen möglich sind, wenn nur $n \geqq 3$ ist[1]). Einem solchen Zusatz mit $n = 4$ entspricht in unserer linearisierten Gleichung (30) bereits das Glied mit $\frac{hc}{2\pi}\frac{a}{2r^3}$. Da $\frac{hc}{2\pi} > e^2$ ist, wird dieses Glied groß gegen das Coulombsche für $r \simeq a$, d. h. in Kerndimensionen. Es wird dadurch nahegelegt, nach Kerneigenfunktionen zu suchen.

Nun könnte man allenfalls die sehr allgemeingültig aussehende Gleichung (5) auch für den Kern in Anspruch nehmen; bei dem Übergange von (5) zu (30) sind aber Relativitätskorrektionen hinzugekommen (das Glied mit $1/r^3$), die im Kerninnern sicher nicht mehr richtig sind, und es fragt sich, was an ihre Stelle zu treten hat. Es drängt sich hier der folgende Gedanke auf. Wir fanden oben, daß bei der Lorentztransformation auf das mit dem Elektron bewegte Bezugssystem die „Zitterbewegung" nicht mitzuzählen ist. Die Zitter*frequenz* ist von der Größenordnung mc^2/h. Bewegt sich nun ein Elektron innerhalb von Lineardimensionen der Größenordnung $a = e^2/mc^2$, so genügt schon eine ganz mäßige Geschwindigkeit ($v \simeq \gamma c$), um seine Translationsbewegung genau so schnell veränderlich zu machen, wie seine Zitterbewegung. Beide sind dann nicht mehr voneinander zu trennen, und mit demselben Recht wie oben die eine haben wir jetzt auch die andere *einfach wegzulassen, d. h. für* $\mathfrak{E}$ *und* $\mathfrak{H}$ *ihre Werte im System des ruhenden Beobachters einzusetzen.*

Wir brauchen wohl nicht zu betonen, daß wir uns die Zitterbewegung nicht grobmechanisch vorstellen, sondern als ein mathematisches Korrelat für gewisse Grenzen der Beobachtbarkeit, wie sie schon von einigen Forschern diskutiert wurden[2]). Besonders gehört hierher eine Untersuchung Schrödingers[3]), derzufolge die Definitionsschärfe eines Lorentzsystems von der Masse der verwendeten Uhren und Maßstäbe abhängt. Schrödinger bemerkte bereits, daß die Genauigkeitsbeschränkung, wenn man für die Masse die des Elektrons nimmt, gerade von der Größenordnung wird, „um welche man die Koordinatenoperatoren in der Diracschen Gleichung abändern muß, wenn man die ‚negativen Eigenwerte der kinetischen Energie' loswerden will".

---

[1]) Diese Bemerkung wurde auch von W. Braunbek, ZS. f. Phys. **77**, 534, 1932 gemacht.

[2]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **69**, 56, 1931.

[3]) E. Schrödinger, Berliner Akad. Ber. 1931, S. 238, Nr. 12.

Führen wir die eben gemachte Hypothese ein, so ist in (30) das Glied mit $1/r^3$, das von dem relativistischen Magnetfelde herrührt, für die Anwendung der Gleichung auf Kerndimensionen zu streichen. Um auf bequeme, dimensionslose Größen zu kommen, führen wir ferner den „Elektronenradius" als Längeneinheit ein und setzen

$$r = \varrho a \tag{31}$$

(man unterscheide ϱ und ϱ_3); ferner sei

$$E = mc^2 \cdot \eta. \tag{32}$$

Gleichung (30) lautet danach, mit

$$p_r = \frac{h}{2\pi i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}$$

und nach einer Multiplikation mit γ/mc^2, angewandt auf eine ψ-Funktion:

$$\left\{\frac{\varepsilon}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho} - \gamma\left(\eta - \varrho_3 + \frac{1}{\varrho}\right) - i\frac{\varepsilon\varrho_3}{\varrho}\left(k - \frac{1}{2\varrho}\right)\right\}\psi = 0. \tag{33}$$

§ 6. Ableitung einer Näherungslösung. Bevor man in der Integration fortschreitet, wird man sich zu überzeugen wünschen, ob Eigenzustände im Gebiete $r = a$ überhaupt zu *erwarten* sind. Dazu ist mindestens nötig, daß hier ein *Potentialminimum* auftritt, was sich aus der Gleichung (33) nicht ohne weiteres ablesen läßt. Wenn das der Fall ist, wird man weiter untersuchen, ob sich die Wentzel-Brillouinsche *Quantenbedingung* erfüllen läßt. Wir übernehmen dazu auch die Matrizen ε und ϱ_3 von Dirac (zum bequemeren Vergleich ebenfalls mit umgekehrten Vorzeichen):

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \qquad \varrho_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{34}$$

und gewinnen damit aus (33)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\psi_b}{\mathrm{d}\varrho} &= \gamma\left(1 + \eta + \frac{1}{\varrho}\right)\psi_a - \frac{1}{\varrho}\left(k - \frac{1}{2\varrho}\right)\psi_b, \\ \frac{\mathrm{d}\psi_a}{\mathrm{d}\varrho} &= \gamma\left(1 - \eta - \frac{1}{\varrho}\right)\psi_b + \frac{1}{\varrho}\left(k - \frac{1}{2\varrho}\right)\psi_a. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Wir eliminieren hier ψ_a, indem wir die Funktion aus der ersten Gleichung in die zweite einsetzen. Mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} u &= 1 + \eta + \frac{1}{\varrho}, \qquad v = 1 - \eta - \frac{1}{\varrho}, \\ w &= \frac{1}{\varrho}\left(k - \frac{1}{2\varrho}\right) \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

haben wir zunächst

$$\psi_b'' - \frac{u'}{u}\psi_b' - \left(\gamma^2 uv + w^2 - w' + \frac{u'}{u}w\right)\psi_b = 0.$$

Zur Elimination des ersten Differentialquotienten setzen wir ferner

$$\psi_b = \sqrt{u}\ \Psi_b \tag{37}$$

und erhalten

$$\Psi_b'' - \left\{\gamma^2 uv + w^2 - w' + \frac{u'w}{u} - \frac{1}{2}\left(\frac{u'}{u}\right)' + \frac{1}{4}\left(\frac{u'}{u}\right)^2\right\}\Psi_b = 0. \tag{38}$$

Der Ausdruck in der Klammer ist wegen des Auftretens von u im Nenner ziemlich kompliziert, und man kann sich auch durch numerische Rechnung nur schwer ein Bild davon machen, denn u enthält den Eigenwertparameter η und man müßte sich die ganze Kurvenschar für $-1 \leqq \eta \leqq +1$ aufzeichnen. Man kann sich aber einmal fragen, was herauskommt, wenn man $\eta = -1$ setzt, wodurch sich u zu

$$u = \frac{1}{\varrho} \tag{39}$$

vereinfacht. Wenn dann das Potential (man kann es eigentlich nicht so nennen, weil es vom Eigenwertparameter abhängt) ein Minimum hat und die Quantenbedingung *ungefähr* erfüllt ist, kann man erwarten, daß es *in der Nähe* wirklich Eigenlösungen gibt. Wir setzen also (39) für u ein und vernachlässigen das Glied mit γ^2; dann vereinfacht sich (38) zu

$$\Psi_b'' - \frac{1}{\varrho^2}\left\{\left(k^2 - \frac{1}{4}\right) - \frac{k+\frac{1}{2}}{\varrho} + \frac{1}{4\varrho^2}\right\}\Psi_b = 0. \tag{40}$$

Die Wentzel-Brillouinsche Bedingung verlangt nun, daß

$$\oint S'\,\mathrm{d}\varrho = \frac{h}{2\pi}\oint \frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho}\sqrt{-\left(k^2 - \frac{1}{4}\right) + \frac{k+\frac{1}{2}}{\varrho} - \frac{1}{4\varrho^2}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \tag{41}$$

(n ganzzahlig, auch Null), das Integral zwischen zwei Nullstellen des Radikanden genommen. Der Radikand muß dazu bei positiven ϱ-Werten zweimal gleich Null und dazwischen positiv sein. Schreibt man ihn in der Form

$$-\left[\left(k + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2\varrho}\right]^2 + \left(k + \frac{1}{2}\right), \tag{42}$$

so erkennt man sofort, daß für $k > 0$ diese Voraussetzung erfüllt ist. Das Integral ist ausführbar und ergibt

$$\oint S'\,\mathrm{d}\varrho = \left(k + \frac{1}{2} - \sqrt{k^2 - \frac{1}{4}}\right)h, \tag{43}$$

und die Klammer ist bis auf Glieder mit $1/8k \ldots$ tatsächlich gleich $n + \frac{1}{2}$ mit $n = 0$. Zufällig hat die Gleichung (40) wirklich eine einfache Eigenlösung, nämlich

$$\Psi_b = e^{-\frac{1}{2\varrho}} \varrho^{-k+\frac{1}{2}}. \tag{44}$$

In Verbindung mit (37) und (39) folgt daraus

$$\Psi = \frac{e^{-\frac{1}{2\varrho}}}{\varrho^k}. \tag{45}$$

Diese Lösung, in (35_1) eingesetzt, ergibt

$$\frac{\gamma}{\varrho} \psi_a = 0.$$

Da (40) bis auf Glieder mit γ^2 richtig ist, kann ψ_a höchstens von der Größenordnung γ sein. Dies entspricht den Verhältnissen beim Wasserstoff, wo die Eigenfunktionen ebenfalls im Verhältnis $1:\gamma$ stehen, jedoch ψ_b die *kleinere* ist.

Dasselbe Verfahren läßt sich auch für $\eta = +1$ durchführen. In diesem Falle vereinfacht sich v statt u; man muß also die Gleichungen (35) jetzt nach ψ_a auflösen. Es erscheinen dann nur u und v vertauscht und w durch $-w$ ersetzt, was zur Folge hat, daß sich im zweiten Gliede des Radikanden in (41) $k + \frac{1}{2}$ in $k - \frac{1}{2}$ verwandelt. Diese kleine Veränderung genügt, um die positiven Nullstellen aufzuheben, denn der Radikand kann jetzt

$$-\left[\left(k-\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{2\varrho}\right]^2 - \left(k-\frac{1}{2}\right) \tag{42'}$$

geschrieben werden, und das ist sowohl für $k > 0$ wie für $k < 0$ negativ. *Wir erwarten hiernach, in Kerndimensionen Lösungen zu finden für* $\eta \simeq -1$, $E \simeq -mc^2$, bei $k > 0$, dagegen *keine* für $E \simeq +mc^2$. Die Beschränkung auf Kerndimensionen hat ihre Ursache nicht nur in der Streichung der Relativitätskorrektion, sondern auch in dem Ansatze (31) und der Vernachlässigung von γ^2 in (38).

§ 7. Physikalische Diskussion. Da diese Erwartungen sich bei der genaueren Analyse von (33) bestätigen und die Funktion (45) im wesentlichen den Lösungstyp darstellt, sei sie schon hier genauer diskutiert. Die Dichtefunktion P ist hier[1])

$$\mathsf{P} = \frac{\psi_a^2 + \psi_b^2}{\varrho^2}, \tag{46}$$

[1]) Vgl. z. B. G. Rumer, a. a. O.

also bis auf Glieder mit γ^2 und bis auf einen Faktor

$$P = e^{-\frac{1}{\varrho}} \varrho^{-2k-2} \tag{47}$$

Sie hat ihr Maximum bei $\varrho = \frac{1}{2k+2}$, entsprechend einem Radius

$$r = \frac{a}{2k+2} \leqq 0{,}7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}. \tag{48}$$

Das entspricht gut dem, was man für das Neutron erwartet. Ebenso liegt der *Massendefekt* von rund zwei Elektronenmassen bei der Bildung eines Neutrons durch einen Elektronensprung von $E \cong +mc^2$ nach $E \cong -mc^2$ genau im Bereiche der Schätzungen[1]). Der verhältnismäßig *kleine* Massendefekt spricht sehr für die Hypothese einer potentiellen Energie, die in Kerndimensionen tiefer liegt als die Coulombsche ($\cong -mc^2$), denn daß die *kinetische* Energie des Elektrons im Neutron von der Größenordnung mc^2/γ sein muß, kann man schon aus den Unbestimmtheitsrelationen schätzen[2]).

Etwas befremdend ist an der Dichtefunktion (47), daß der Abfall nach Unendlich nur mit einer *Potenz* geht; die von dieser Funktion herrührende Dichte wäre demnach außerhalb der Wasserstoffbahnen viel größer als die von diesen. Diese Folgerung ist aber *nicht reell*, sondern beruht auf der Vernachlässigung der Glieder mit γ^2 in (38). Aus (35) ist unmittelbar zu ersehen, daß für $\varrho \to \infty$ die Veränderung von ψ_a und ψ_b *exponentiell* erfolgt, wenn nicht *genau* $\eta = \pm 1$ ist.

Innerhalb des Wasserstoffbereiches äußert sich dieses Verhalten allerdings noch nicht; die Abnahme von (47) bis dahin ist aber ohnedies sehr beträchtlich. Wir normieren dazu ψ_b, indem wir einen Faktor hinzufügen, den wir nach der Vorschrift

$$4\pi \int_0^\infty \psi_b^2 \, \mathrm{d}r = 4\pi a \int_0^\infty \psi_b^2 \, \mathrm{d}\varrho = 1 \tag{49}$$

bestimmen. Das Integral ist konvergent und ausführbar für jeden zugelassenen Wert von k und liefert $(2k-2)!$ Die normierte Funktion ψ_b ist also, mit Rücksicht auf (31),

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{4\pi a (2k-2)!}} \left(\frac{a}{r}\right)^k e^{-\frac{a}{2r}}. \tag{50}$$

---

[1]) J. Chadwick, l. c.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **78**, 156, 1932.

Die Eigenfunktionen der Wasserstoffzustände verschwindender radialer Quantenzahl („Kreisbahnen") lauten in gleicher Näherung

$$\psi_a^H = \frac{1}{\sqrt{4\pi k a_H/2 \cdot (2k)!}} \left(\frac{2r}{k a_H}\right)^k e^{-\frac{r}{k a_H}}. \tag{51}$$

Die beiden Funktionen sind, wie man sieht, von dem Normierungsfaktor abgesehen *Bild und Spiegelbild* in bezug auf eine Kugel vom Radius

$$\sqrt{k a a_H/2} \quad \text{oder} \quad l_0 \sqrt{k/2}.$$

Wir vergleichen die Dichtefunktionen im Bereiche von $r = k^2 a_H$. Das Verhältnis ist[1]), mit Beachtung von $a = \gamma^2 a_H$:

$$(\psi_b)^2 : (\psi_a^H)^2 = \frac{(2k)!\,\gamma^{4k'-2}}{(2k'-2)!\,2^{2k+1} k^{4k'+2k-1}} \quad (k \text{ Atom, } k' \text{ Neutron}), \tag{52}$$

d. h. im äußersten Falle ($k = k' = 1$) etwa gleich 1 : 100000. Es dürfte also von diesem Gesichtspunkte aus mindestens nicht *absurd* sein, die Funktion (50) mit dem Neutron in Verbindung zu bringen.

Sie wird sogar ausgesprochen wahrscheinlich gemacht, wenn man das *Potential* untersucht. Die Potentialgleichung ist für die Funktion (47) leicht zu integrieren und liefert für das Gesamtpotential eines Systems Proton + Elektron mit den üblichen Grenzbedingungen, z. B. für $k = 1$:

$$V = \frac{e}{r} - \frac{e}{a}\left(1 - e^{-\frac{a}{r}}\right). \tag{53}$$

Im Bereiche $r \gg a$ (jedoch nicht $r \gg a_H$) ist in erster Näherung

$$V = \frac{e\,a}{2r^2}, \tag{54}$$

d. h. das Gebilde hat ein *Dipolmoment*, während das Wasserstoffatom bekanntlich in dem entsprechenden Bereiche $r \gg a_H$ elektrisch ganz inert ist. Wir schätzen die Streuung von Partikeln mit dem Potentiale (54) durch einen Kern der Ladung Ze mit Coulombschen Felde ab. Sie wird merklich werden, wenn die potentielle Energie der Partikel

$$\frac{e^2 Z a}{2r^2}$$

von der Größenordnung ihrer kinetischen $\left(\frac{m_H}{2} v^2\right)$ wird. Durch Gleichsetzen beider finden wir ein rohes Maß für den *Stoßradius*:

$$r \simeq \left(\frac{e^2 Z a}{m_H v^2}\right)^{1/2} = \frac{e}{v}\left(Z \cdot \frac{e^2}{m_H c^2} \cdot \frac{e^2}{m c^2}\right)^{1/2},$$

[1]) Der Exponentialfaktor ist mit Rücksicht auf (96) fortgelassen.

oder

$$r \cong \frac{c}{v}\left(\frac{m}{m_H}Z\right)^{1/2} \cdot a \qquad (a = 2{,}8 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}). \tag{55}$$

Die Geschwindigkeit der aus Beryllium ausgelösten Neutronen beträgt nach Chadwick etwa $v = \frac{1}{10}\,c$. Für Blei ($Z = 82$) ergibt sich damit aus (55) $r = 6 \cdot 10^{-13}$ cm, zufällig fast genau gleich dem von Chadwick angegebenen Werte ($7 \cdot 10^{-13}$ cm). Die Werte für Messing ($Z \simeq 30$, $r = 3{,}7 \cdot 10^{-13}$ ber., $6 \cdot 10^{-13}$ beob.) und Kohlenstoff ($Z = 6$, $r = 1{,}6 \cdot 10^{-13}$ ber., $3{,}5 \cdot 10^{-13}$ beob.) schließen sich in leidlichen Verhältnissen an. Daß die Zahlwerte schlecht sind, obwohl der für Pb stimmt, ist begreiflich, weil hier wegen $r \cong a$ die Näherung (54) und wohl überhaupt die Behandlung als Zweikörperproblem nicht mehr gerechtfertigt ist. Die richtige Größenordnung bildet aber ein gutes Argument für das ganz unerwartete Modell, denn man muß in Betracht ziehen, daß sie, von v abgesehen, nur auf die elementaren Konstanten gegründet ist. Die Wechselwirkung Neutron-*Proton*, für die Meitner und Philipp[1]) den großen Stoßradius $8 \cdot 10^{-13}$ cm finden, fällt wegen des *Platzwechsels* nicht unter die einfache Formel (55).

Die Funktion (50) würde also recht gut zu einem Neutron passen, wenn die bekannte Schwierigkeit mit dem *Spin* zu lösen wäre. Nach Heisenberg und anderen Autoren[2]) soll das Neutron den Spin $\frac{1}{2}$ des Protons haben; dazu müßte das Elektron den Spin verlieren oder irgendwie anders addieren, als gewöhnlich angenommen wird. Über die Addition läßt sich noch gar nichts sagen, da wir ja nicht in der Lage sind, den Protonenspin und die Mitbewegung des Kerns in die Bewegungsgleichung einzuführen. Von einem *Verlust* des Elektronenspins ist natürlich nicht die Rede, da er ja im Drehimpuls auftritt wie beim Wasserstoffatom. Die Annahme negativer Energien ist unseres Erachtens nicht zu beanstanden, solange sie nur im Kerninnern und nicht bei freien Partikeln auftreten. Die Bedeutung der negativen *kinetischen* Energien und die Frage ihrer Ausschließung mindestens als *Dauer*zustand bleibt allerdings ganz unaufgeklärt. Damit hängt auch zusammen die Frage, was man als *Grundzustand* des Neutrons ansehen soll.

---

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissenschaften **20**, 929, 1932. Nach diesen Autoren wird übrigens die Geschwindigkeit $v = \frac{1}{10}\,c$ von dem *Gros* der Neutronen nur zu $^1/_4$ bis $^1/_2$ erreicht. Die oben berechneten Zahlen für r sind also keineswegs mehr als qualitativ sicher.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; D. Iwanenko, C. R. **195**, 439, 1932; R. F. Bacher u. E. U. Condon, Phys. Rev. **41**, 683, 1932.

§ 8. Vorbereitung der systematischen Integration. Im folgenden führen wir die Integration von (30) und (33) unter den gewöhnlichen Grenzbedingungen zu Ende. Dabei bleiben jedoch einige wichtige physikalische Fragen offen, die vorab erörtert seien. Die Gleichung (30) gilt nämlich nach ihrer Ableitung nur für das atomare und (33) nur für das Kerngebiet, und man muß sich fragen, ob eine Fortsetzung der Lösungen bis $r = 0$ im einen und bis $r = \infty$ im anderen Falle überhaupt Sinn hat. Für den ersten Fall ist das sicher zu bejahen, wenigstens für die diskreten Wasserstoffzustände, denn die Verschiedenheit der Gleichungen beruht ja nicht auf einer Verschiedenheit des Potentialverlaufs in Kernnähe und Kernferne, sondern auf Relativitätskorrektionen, die an die Bewegung des Elektrons geknüpft sind. In einem Wasserstoffzustande braucht aber die Geschwindigkeit des Elektrons nicht besonders groß zu sein, auch wenn es ausnahmsweise in Kernnähe angetroffen wird[1]). Der zweite Fall — Fortsetzung der Neutronenfunktionen ins Unendliche — ist wesentlich problematischer, weil die Weglassung der Relativitätskorrektion nicht mit geringer Geschwindigkeit, sondern mit der Beschränkung auf Kerndimensionen begründet wurde. Immerhin wird in diesem Falle die formale Lösung den Charakter einer ersten Näherung haben, weil ja die Wahrscheinlichkeit, das Elektron außerhalb des Kerns anzutreffen, klein ist. Für die Eigenfunktionen des Kontinuums, die den Hyperbelbahnen entsprechen, bleibt aber die Frage ganz unbeantwortbar, denn hier nähern sich die Elektronen nach klassischer wie nach quantentheoretischer Auffassung mit wachsender Geschwindigkeit dem Kern, und man muß den vollständigen Verlauf der Relativitätskorrektion kennen. Wir haben hierzu vorläufig nichts weiter beizubringen und möchten nur bemerken, daß hier vielleicht ein Prinzip zur Ausschließung negativer kinetischer Energie zu gewinnen wäre — wenn sich nämlich zeigen ließe, daß die Zustände, bei denen Impuls und Geschwindigkeit entgegengesetzte Richtung haben, nicht über den ganzen Raum fortsetzbar sind.

Die Integration von (30) und (33) begegnet der Schwierigkeit, daß die Gleichungen die Stelle $r = 0$ und den unendlich fernen Punkt zu Stellen wesentlicher Singularität haben, so daß man die Lösung weder nach steigenden noch nach fallenden Potenzen des Radius entwickeln kann. Man kann zwar *eine* von den Singularitäten wegtransformieren und damit eine Entwicklung formal ermöglichen; die Reihe ist aber bloß semikonvergent und zur Ermittlung des Eigenwertparameters nicht geeignet. Das gewöhnliche Störungsverfahren ist natürlich unanwendbar, weil man die Neutronen-

[1]) Vgl. die Diskussion des umgekehrten Falles bei W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930. II, 2c.

funktionen nicht von den Wasserstoffzuständen aus approximieren kann — das abweichende Verhalten der letzteren übrigens auch nicht. Ebenfalls ist eine von Plesset[1]) diskutierte Verallgemeinerung des Laplaceschen Randintegrals nicht als Ausgangspunkt geeignet. Es wird aber darauf zurückzukommen sein. Wir haben die nachstehende Methode gefunden, die dem Problem gut angepaßt zu sein scheint und vielleicht auch in anderen Fällen nützlich ist, weil sie Störungsenergie und gestörte Funktion auch in den höheren Näherungen beständig in geschlossener Form liefert.

§ 9. Ableitung einer Riccatischen Gleichung. Zur Grundlage dient die „kanonische" Form der Diracschen Gleichungen, von der auch Plesset ausgeht. Den Bedingungen

$$\varepsilon^2 = \varrho_3^2 = 1, \quad \varepsilon\varrho_3 + \varrho_3\varepsilon = 0$$

ist nämlich auch noch durch

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \varrho_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{56}$$

zu genügen. Diese Matrizen gehen aus den alten durch unitäre Transformation: $\varepsilon \to U^\dagger \varepsilon U$ bzw. $\varrho_3 \to U^\dagger \varrho_3 U$ mit der Matrix

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}, \qquad U^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}, \qquad U^\dagger U = 1 \tag{57}$$

hervor. Die neuen Funktionen, die als $\psi \to U^\dagger \psi$ erhalten werden, sind also einfach konjugiert komplex:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a + i\,\psi_b), \\ \bar{\psi} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a - i\,\psi_b) \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

und können durch zwei neue Funktionen χ, φ in der Form

$$\psi = \chi\, e^{i\varphi} \tag{59}$$

ausgedrückt werden. Durch Einführung von (56) geht Gleichung (30) über in

$$\frac{\mathrm{d}\,\bar{\psi}}{\mathrm{d}\,\sigma} = -\frac{i}{\gamma}\left(\left(\eta + \frac{\gamma^2}{\sigma}\right)\bar{\psi} + \psi\right) + \frac{1}{\sigma}\left(k - \frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)\psi - i\,\frac{\gamma^3}{2\,\sigma^3}(k\,\psi - \bar{\psi}) \tag{60}$$

nebst der konjugierten; dabei wurde r in Einheiten des *Wasserstoff*radius gemessen:

$$r = \sigma a_H \tag{61}$$

[1]) M. S. Plesset, Phys. Rev. **41**, 278, 1932.

und wie oben $E = mc^2\eta$ gesetzt. Diese Gleichungen zerfallen durch Substitution von (59) in

$$\left.\begin{aligned}\chi' &= \frac{1}{\gamma}\left(1+\frac{\gamma^4}{2\sigma^3}k\right)\sin 2\varphi\cdot\chi + \frac{1}{\sigma}\left(k-\frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)\cos 2\varphi\cdot\chi \\ \varphi' &= \frac{1}{\gamma}\left(\eta+\frac{\gamma^2}{\sigma}-\frac{\gamma^4}{2\sigma^3}\right)+\frac{1}{\gamma}\left(1+\frac{\gamma^4}{2\sigma^3}k\right)\cos 2\varphi - \frac{1}{\sigma}\left(k-\frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)\sin 2\varphi.\end{aligned}\right\} \quad (62)$$

Die zweite Gleichung enthält nur noch φ, und wenn man diese Funktion berechnet hat, ist χ aus der ersten durch eine Quadratur zu erhalten. Da die erste η nicht explizit enthält, reduziert sich das Eigenwertproblem im wesentlichen auf die Behandlung der zweiten Gleichung. Macht man noch die Transformation

$$\varphi = \text{arc tang } z \quad (63)$$

so erkennt man, daß sie vom verallgemeinerten Riccatischen Typ ist:

$$z' = \frac{1}{\gamma}\left(1+\eta+\frac{\gamma^2}{\sigma}+\gamma^4\frac{k-1}{2\sigma^3}\right)-\frac{2z}{\sigma}\left(k-\frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)-\frac{1}{\gamma}\left(1-\eta-\frac{\gamma^2}{\sigma}+\gamma^4\frac{k+1}{2\sigma^3}\right)z^2. \quad (64)$$

Nach ihrer Lösung folgt χ aus

$$\chi = \chi_0 e^{\frac{1}{\gamma}\int\left(1+\frac{\gamma^4}{2\sigma^3}k\right)\sin 2\varphi\,d\sigma + \int\left(k-\frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)\cos 2\varphi\frac{d\sigma}{\sigma}}. \quad (65)$$

Wir erörtern das Näherungsverfahren an der Feinstruktur, lassen also zunächst *alle* Zusatzglieder weg und reduzieren (64) und (65) auf

$$z' = \frac{1}{\gamma}\left(1+\eta+\frac{\gamma^2}{\sigma}\right)-\frac{2k}{\sigma}z-\frac{1}{\gamma}\left(1-\eta-\frac{\gamma^2}{\sigma}\right)z^2 \quad (64')$$

$$\chi = \chi_0 e^{\frac{1}{\gamma}\int\sin 2\varphi\,d\sigma + k\int\cos 2\varphi\frac{d\sigma}{\sigma}}. \quad (65')$$

Die Eigenlösungen von (64′), die den Diracschen entsprechen, haben die Form

$$z = \frac{a_0+a_1\sigma+a_2\sigma^2+\cdots+a_n\sigma^n}{b_0+b_1\sigma+b_2\sigma^2+\cdots+b_n\sigma^n}, \quad (66)$$

wobei n die Diracsche radiale Quantenzahl ist. Die Ausrechnung der $2n+1$ unabhängigen Koeffizienten a, b und des Eigenwertparameters η ist schon für $n = 1$ ziemlich kompliziert und interessiert hier nicht. Die nächstfolgenden Tatsachen sind bekannt und werden hier nur zur Erläuterung des in den letzten Absätzen der Einleitung Gesagten in geeigneter Form zusammengestellt. Nach (66) entspricht den „Kreisbahnen“ ($n = 0$) einfach

$$z = z_0 = \text{const.}, \quad (67)$$

was in (64′) eingesetzt

$$(1+\eta)-(1-\eta)z_0^2=0,$$

$$1-\frac{2k}{\gamma}z_0+z_0^2=0,$$

oder

$$\left.\begin{aligned} z_0&=\frac{k}{\gamma}\pm\sqrt{\frac{k^2}{\gamma^2}-1}\\ \eta&=\pm\left(1+\frac{\gamma^2}{k^2-\gamma^2}\right)^{-1/2}\end{aligned}\right\} \tag{68}$$

ergibt, letzteres in Übereinstimmung mit der Feinstrukturformel. Weiter berechnet man — am einfachsten direkt aus der entsprechend reduzierten Gleichung (62) mit $\varphi=\text{const.}$ —

$$\sin 2\varphi=\frac{\gamma}{k}\quad\cos 2\varphi=-\eta \tag{69}$$

und aus (65′)

$$\chi=\chi_0 e^{+\frac{\sigma}{k}}\sigma^{-k\eta}. \tag{70}$$

Man erkennt in Übereinstimmung mit Gordon[1]), daß die Funktion in diesem Falle ($n=0$) im Unendlichen nur dann verschwindet, wenn $k<0$ ist. Danach bleiben, wegen des doppelten Vorzeichens von η, noch *zwei* Funktionen

$$e^{-\frac{\sigma}{|k|}}\sigma^{|k\eta|}\text{ und }e^{-\frac{\sigma}{|k|}}\sigma^{-|k\eta|},$$

von denen die eine bei $\sigma=0$ verschwindet, während die andere dort unendlich wird. Die letztere, die $\eta<0$ entspricht, ist also *nicht zugelassen*. Ebenso fallen auch für $n=1,2,3\ldots$ die negativen Energien aus, wie man kürzer mit der Diracschen Rechenweise erschließt, der zufolge E der Nebenbedingung

$$\frac{2\pi}{hc}E\gamma=\frac{n}{a_H} \tag{71}$$

genügen muß ($n>0$), und wie auch direkt aus der Theorie folgt. Für den *Grund*zustand ($n=0$, $k=-1$, $\eta=\sqrt{1-\gamma^2}$) erhält man nach (70)

$$\chi=\chi_0 e^{-\sigma}\sigma^{\sqrt{1-\gamma^2}}. \tag{72}$$

Die *Dichtefunktion* [χ^2/σ^2, vgl. (46)] verhält sich also bei $\sigma=0$ wie

$$\sigma^{2\sqrt{1-\gamma^2}-2}\simeq\sigma^{-\gamma^2}.$$

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 11, 1928.

§ 10. Störungsrechnung. Für positive Energien setzen wir in (64′)

$$z = \frac{Z}{\gamma} \tag{73}$$

und entwickeln nach γ^2:

$$\left.\begin{aligned} Z &= Z_0 + \gamma^2 Z_1 + \gamma^4 Z_2 + \cdots \\ \eta &= 1 - \gamma^2 \eta_1 - \gamma^4 \eta_2 - \cdots \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Es ergibt sich durch Potenzenvergleich

$$\left.\begin{aligned} Z_0' &= 2 - \frac{2k}{\sigma} Z_0 + \left(\frac{1}{\sigma} - \eta_1\right) Z_0^2, \\ Z_1' &= \left(\frac{1}{\sigma} - \eta_1\right) - \frac{2k}{\sigma} Z_1 + \left(\frac{1}{\sigma} - \eta_1\right) 2 Z_0 Z_1 - \eta_2 Z_0^2 \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

usw.

Die Lösung der ersten Gleichung ist wieder eine gebrochen rationale Funktion wie (66). Die Koeffizientenbestimmung ist zunächst mehrdeutig und durch folgende *Grenzbedingungen* einzuschränken. Im Unendlichen muß zufolge (65′), da Z bzw. φ in jedem Falle einem Grenzwert zustreben

$$\int \sin 2\varphi \, \mathrm{d}\sigma \simeq \sin 2\varphi \cdot \sigma < 0$$

sein. Zufolge (63), (73) bedeutet das

$$-\infty < Z(\infty) < 0. \tag{76}$$

Bei $\sigma = 0$ ist das Verhalten von χ durch $k \int \cos 2\varphi \, \mathrm{d}\sigma/\sigma$ bestimmt, und zwar muß

$$\cos 2\varphi \gtrless 0 \text{ für } k \gtrless 0$$

sein bzw. nach (63), (73)

$$|Z(0)| \lesseqgtr \gamma \text{ für } k \gtrless 0. \tag{77}$$

Im übrigen darf Z unendlich werden, weil $\varphi = \operatorname{arc\,tang} z$ immer endlich bleibt. Mit Berücksichtigung von (76) und (77) berechnet man für $n = 0$ und $n = 1$ die in der beigefügten Tabelle unter „positive Energie" angegebenen Funktionen Z_0 und Eigenwerte η_1, die letzteren in Übereinstimmung mit der Balmerformel. Es wäre nicht besonders schwierig, die Berechnung noch für einige weitere n-Werte zu leisten.

Die Integration der Gleichung für Z_1 und der höheren Gleichungen kann allgemein durchgeführt werden, weil diese Gleichungen in der Unbekannten linear sind und der Koeffizient des linearen Gliedes mit Z_0 und η_1 bekannt ist. Es ergibt sich

$$Z_i = C_i e^{-\vartheta} + e^{-\vartheta} \int_0^\sigma (X_i - \eta_{i+1} Z_0^2) e^{\vartheta} \, \mathrm{d}\sigma, \tag{78}$$

Funktionentabelle.

	Positive Energie			Negative Energie
	$n = 0$ $k < 0$†)	$n = 1$ $k > 0$	$n = 1$ $k < 0$†)	$n = 1$ $k > 1$
Z_0	$-2k$	$\frac{2(k+1)\sigma}{(k+1)(2k+1)-\sigma}$	$-2(k+1)\frac{k(k+1)-\sigma}{(k+1)^2-\sigma}$	$-\frac{(2k-1)(k-1)+\sigma}{2(k-1)\sigma}$
e^{ϑ}	$e^{-\frac{2\sigma}{k}}\sigma^{2k}$	$e^{-\frac{2\sigma}{k+1}}\sigma^{2k}\left((k+1)(2k+1)-\sigma\right)^2$	$e^{-\frac{2\sigma}{k+1}}\sigma^{2k}\left((k+1)^2-\sigma\right)^2$	$e^{-\frac{2\sigma}{k-1}}\sigma^{-2k+2}$
η_1	$\frac{1}{2k^2}$	$\frac{1}{2(k+1)^2}$	$\frac{1}{2(k+1)^2}$	$\frac{1}{2(k-1)^2}$
η_2	$\frac{1}{8k^4}$	$\frac{1}{2(k+1)^4}\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{k}\right)$	$\frac{1}{2(k+1)^4}\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{k}\right)$	—

†) Mit k ist in dieser Spalte immer $|k|$ gemeint.

wobei $C_i = \text{const.}$,

$$\vartheta = 2\int\left(\eta_1 Z_0 + \frac{k - Z_0}{\sigma}\right)\mathrm{d}\sigma \tag{79}$$

(unbestimmt integriert) und X_i ein längerer, aber leicht angebbarer, aus vorberechneten Größen gebildeter Ausdruck mit Potenzen von σ nicht kleiner als -1 ist. Die Funktionen e^{ϑ} findet man ebenfalls in der Tabelle. Es ergibt sich daraus, daß $e^{-\vartheta}$ mit σ über alle Grenzen wächst. Da $Z(\infty)$ nach (76) endlich bleiben muß, folgt

$$-C_i = \int_0^\infty (X_i - \eta_{i+1} Z_0^2)\, e^{\vartheta}\,\mathrm{d}\sigma. \tag{80}$$

An der Stelle $\sigma = 0$ bleibt der zweite Term in (78) endlich, weil das Integral wie e^{ϑ} verschwindet, dagegen wird das Glied mit C_i unendlich. Da der Tabelle zufolge die *erste* Näherungsfunktion Z_0 auch dort endlich bleibt [was von (77) für $k < 0$ an und für sich nicht gefordert wird], hat die Entwicklung nach γ^2 nur dann Sinn, wenn auch die höheren Z_i bei $\sigma = 0$ konvergieren. Wir haben also $C_i = 0$ zu setzen und gewinnen damit aus (80)

$$\eta_{i+1} = \frac{\int_0^\infty X_i\, e^{\vartheta}\,\mathrm{d}\sigma}{\int_0^\infty Z_0^2\, e^{\vartheta}\,\mathrm{d}\sigma}. \tag{81}$$

Wie man sieht, ist sowohl die Funktions- wie die Eigenwertstörung — die Konvergenz der Integrale vorausgesetzt — für jeden beliebigen Näherungsgrad in endlicher Form angebbar, während bei dem gewöhnlichen Störungsverfahren schon die erste Funktionsstörung auf eine unendliche Reihe füh-

Wie gewöhnlich geht auch hier die Berechnung der Eigenwertstörung der der Funktionsstörung voraus.

Für X_1 findet man nach (75)

$$X_1 = \frac{1}{\sigma} - \eta_1 \tag{82}$$

und hiermit nach (81) die ebenfalls in der Tabelle angegebenen Werte für η_2, die in allen Fällen mit den durch Entwicklung der Feinstrukturformel oder durch gewöhnliche Störungsrechnung[1]) zu gewinnenden übereinstimmen.

§ 11. Störung der Wasserstoff-Funktionen. Wir denken uns nun die Zusatzglieder eingeführt und diskutieren zunächst die vollständigen Gleichungen (64) und (65). Durch Entwicklung nach γ^2 wie unter (74) erhalten wir die Gleichungen (75) vermehrt um Glieder mit $1/\sigma^2$ und $1/\sigma^3$. Der allgemeine Ausdruck für Z_i lautet jetzt (für $i \geqq 3$)

$$Z_i = e^{-\vartheta} \int_0^\sigma \left\{ \frac{1}{\sigma^2} Z_{i-1} - \frac{k+1}{2\sigma^3} \sum_{m+n=i-1} Z_m Z_n + X_i - \eta_{i+1} Z_0^2 \right\} e^{\vartheta}\, \mathrm{d}\sigma, \tag{83}$$

wobei X_i die früher (nicht ausführlich) angegebene Funktion bedeutet. Die Störungsenergie erfährt also jetzt einen Zuwachs, der für η_2 lautet

$$\Delta \eta_2 = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{\sigma^2}\left(1 - \frac{k+1}{2\sigma} Z_0\right) Z_0 e^{\vartheta}\, \mathrm{d}\sigma}{\int_0^\infty Z_0^2 e^{\vartheta}\, \mathrm{d}\sigma}. \tag{84}$$

Dieser Zuwachs verschwindet in allen durchgerechneten Fällen (auch für $k = -1$, vorausgesetzt, daß man erst das Integral ausrechnet und dann den Grenzübergang $k+1 \to -0$ macht). Damit ist also die Erhaltung der Feinstruktur auch durch Ausrechnen nachgewiesen. Für χ erhält man, wenn man für Z die erste Näherung Z_0 einsetzt, gemäß (63), (73) und der Funktionentabelle aus (65), z. B. für $n = 0$:

$$\chi = \chi_0\, e^{-\frac{4k}{4k^2+\gamma^2}\left(\sigma + \frac{k\gamma^4}{4\sigma^2}\right) + \frac{4k^2-\gamma^2}{4k^2+\gamma^2}\left(k \ln \sigma - \frac{\gamma^2}{2\sigma}\right)}. \tag{85}$$

Unter k ist $|k|$ zu verstehen. Wie man sieht, bleibt die Funktion überall endlich. Im Unendlichen verhält sie sich, bis auf Glieder mit e^{γ^2}, wie

$$\chi \cong \chi_0\, e^{-\frac{\sigma}{k}}\, \sigma^k \tag{86}$$

$\sigma = r/a_H$, in Übereinstimmung mit (51); bei $\sigma = 0$ ist sie dagegen jetzt durch

$$\chi \cong \chi_0\, e^{-\frac{\gamma^2}{2\sigma} - \frac{\gamma^4}{4\sigma^2}}\, \sigma^{k - \gamma^2/2k} \tag{87}$$

[1]) Vgl. z. B. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik. Berlin 1925. § 33 (8), wo $n = k$ und $k+1$ zu setzen ist.

gegeben, so daß *in keinem Falle die Dichtefunktion mehr unendlich* wird. Die exponentielle Abnahme von χ macht sich aber erst im Gebiete $\sigma \simeq \gamma^2$ oder $r \simeq a$ bemerkbar, d. h. im Bereiche des Elektronenradius, so daß die mit den Wasserstoffunktionen zu berechnenden Matrixelemente so gut wie ganz unverändert bleiben. Auf entsprechende Weise kann man sich auch durch Einsetzen der anderen Funktionen der Tabelle überzeugen, daß die betreffenden Dichtefunktionen bei $\sigma = 0$ exponentiell verschwinden.

Denkt man sich das Störungsverfahren (75) fortgesetzt, so stößt man auf folgende Erscheinung. Die Funktion ϵ^{ϑ} geht bei $\sigma = 0$ der Tabelle zufolge wie σ^{2k}. Da in (83) ein Glied mit σ^{-3} vorkommt, ist für sehr kleine σ

$$Z_i \sim \sigma^{-|2k|} \int_0^{\sigma} \sigma^{|2k|-3} \sum_{m+n=i-1} Z_m Z_n \, \mathrm{d}\sigma,$$

d. h. falls die Summe ein konstantes Glied enthält.

$$Z_i \sim \sigma^{-2}. \tag{88}$$

Das ereignet sich z. B. bei $n = 0$, $k = -1$ schon bei Z_1 (die Limesbildung wie oben bei (84) vorausgesetzt). In diesem Falle wird also Z_i bei $\sigma = 0$ unendlich. Hiermit werden die Grenzbedingungen der Schrödingerfunktion *nicht* verletzt, denn aus $Z = \infty$ folgt nach (63) $\varphi = \frac{\pi}{2}$ und $\sin 2\varphi = 0$, $\cos 2\varphi = -1$, also geht immer noch nach (65) χ wie $e^{-\frac{\gamma^2}{2\sigma}}$ gegen Null. Indessen konvergiert die Entwicklung nach γ^2 für sehr kleine σ nicht mehr, und in den höheren Näherungen wird auch das Eigenwertintegral (81) divergent. Dies bedeutet auch *nicht*, daß die Eigenwertstörung unendlich wird, da ja die Störungsgleichung lösbar bleibt, sondern daß von dieser Näherung an *ein Eigenwert nicht mehr ausgezeichnet* ist. In diesem Sinne verstehen wir das Ergebnis Plessets, daß bei Hinzufügung von Gliedern mit r^{-2}, r^{-3} ... zum Coulombschen Potential das *Termspektrum kontinuierlich* wird. Es ist offenbar absurd, anzunehmen, daß eine beliebig kleine Störung mit einer höheren Potenz von $1/r$ das Linienspektrum des Wasserstoffs sofort in ein merklich *homogenes* Kontinuum verwandeln sollte. Vielmehr werden die *Übergangswahrscheinlichkeiten* so beschaffen sein, daß nur die Übergänge zwischen den gestörten, *diskreten* Niveaus mit merklicher Intensität herauskommen. Diese Störung liefert das im Vorangehenden entwickelte Verfahren, und zwar in allen kontrollierbaren Fällen richtig. Wenn es sich nicht weiter fortsetzen läßt, so ist das also sehr wahrscheinlich *so* aufzufassen, daß auf dieser Stufe der Näherung *die Linie in das Kontinuum übergeht.*

Für das Wasserstoffproblem ist dies eine bloße mathematische Eigenheit, da η_2 noch bestimmt definiert ist und die Störung mit η_3 schon unter

der *natürlichen* Linienbreite liegt. Bei den Funktionen negativer Energie tritt dieser Fall aber schon für η_2 ein.

§ 12. Neutronenfunktionen. Für negative Energie machen wir statt (73) den Ansatz

$$z = \gamma Z \tag{89}$$

und entwickeln dann

$$\left.\begin{aligned} Z &= Z_0 + \gamma^2 Z_1 + \gamma^4 Z_2 + \cdots, \\ \eta &= -1 + \gamma^2 \eta_1 + \gamma^4 \eta_2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{90}$$

Die Störungsgleichungen lauten nun bei Zugrundelegung von (33)

$$\left.\begin{aligned} Z_0' &= \left(\frac{1}{\sigma} + \eta_1\right) - \frac{2k}{\sigma} Z_0 - 2 Z_0^2, \\ Z_1' &= \eta_2 - \frac{2k}{\sigma} Z_1 + \frac{1}{\sigma^2} Z_0 - 4 Z_0 Z_1 + \left(\frac{1}{\sigma} + \eta_1\right) Z_0^2 \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

usw.

Formel (65) entsprechend haben wir jetzt

$$\chi = \chi_0 e^{\frac{1}{\gamma}\int \sin 2\varphi \, d\omega + \int \left(k - \frac{\gamma^2}{2\sigma}\right) \cos 2\varphi \frac{d\sigma}{\sigma}}. \tag{92}$$

Bei $\sigma = 0$ ist hier das Verhalten von χ durch

$$-\frac{\gamma^2}{2} \int \cos 2\varphi \, d\sigma/\sigma^2$$

bestimmt. Der Kosinus muß also in jedem Falle negativ werden, d. h. es muß $|z(0)| > 1$ und nach (89)

$$|Z(0)| > \frac{1}{\gamma} \tag{93}$$

sein. Die Bedingung im Unendlichen bleibt dieselbe wie früher [(76)]. Unter diesen Voraussetzungen erhält man jetzt für $n = 0$ überhaupt keine Lösung Z_0, ebenso nicht für $n = 1$, $k < 0$, *wohl aber* für $n = 1$, $k > 1$, in Übereinstimmung mit den Aussagen vom Schlusse des § 6, daß nur für positive k Lösungen zu erwarten sind. Die Funktion Z_0 und den Eigenwert η_1, die zu $n = 1$, $k > 1$ gehören, findet man in der Tabelle unter „negative Energie".

Daß Z_0 bei $\sigma = 0$ unendlich wird, verstößt nicht gegen die Randbedingung (93). Die zugehörige Funktion e^{ϑ} wird aber *auch* unendlich (vgl. Tabelle), und dadurch ist die der Formel (81) entsprechende „Quantenbedingung" schon für η_2 nicht mehr anwendbar. Nach der oben entwickelten Auffassung bedeutet das, daß für eine Meßgenauigkeit, die eine Feinstruktur proportional γ^4 aufzulösen gestattet, ein diskreter Termwert des Neutrons nicht mehr definiert ist. Das ist *durchaus wahrscheinlich*; man hätte bekanntlich eher Anlaß, eine noch *geringere* Bestimmtheit der Energie von Kernelektronen anzunehmen. Eine solche kommt übrigens dadurch,

daß der Grundzustand jedenfalls ins Gebiet sich häufender Eigenwerte fällt, tatsächlich zustande.

Die gefundene Lösung Z_0, mit Berücksichtigung von (89) und (63) in (92) eingeführt, liefert für *Kerndimensionen* [$\sigma = \gamma^2 \varrho$, vgl. (31)], bis auf Faktoren mit e^{γ^2},

$$\chi \cong \chi_0 e^{-\frac{1}{2\varrho}} \varrho^{-k} \tag{94}$$

also

$$\mathsf{P} = \frac{\bar{\chi}\chi}{\varrho^2} \sim e^{-\frac{1}{\varrho}} \varrho^{-2k-2} \tag{95}$$

in genauer Übereinstimmung mit (47). In *Atomdimensionen* (σ) berechnet man

$$\sin 2\varphi \simeq 2\gamma Z_0, \quad \cos 2\varphi \cong 1$$

und damit nach (92), bis auf Faktoren mit e^{γ^2},

$$\chi = \chi_0 e^{-\frac{\sigma}{k-1}} \sigma^{-(k-1)}. \tag{96}$$

Hier bemerkt man zunächst das Auftreten des in § 7 erwähnten Exponentialfaktors. Einem Vergleich mit (86) zufolge geht die Funktion in diesem Faktor ebenso wie die Wasserstoffunktionen. Die Zuordnung ist einfach so, daß von den zwei Funktionen mit σ^k und σ^{-k}, die im Unendlichen möglich sind und die wir für $n = 0$ am Schlusse von § 9 genauer diskutierten, die zu $\eta < 0$ gehörige und früher verbotene jetzt zugelassen bleibt, weil sie infolge des Exponentialfaktors in (94) bei $r = 0$ nicht mehr unendlich wird.

Der Fehler, den man mit der Näherungsformel in § 7 macht, beschränkt sich nach (94) und (96) im wesentlichen darauf, daß in Atomdimensionen mit einer um 1 verkehrten Potenz des Radius gerechnet wird. Diese Potenz ist aber immer mindestens gleich -1, so daß die Abschätzung (52) nicht ungünstiger wird. Der Wert $k = 1$, mit dem bei der Begründung von (55) gerechnet wurde, fällt nur für $n = 1$ aus. Dieser Zustand hat (für $k = 2$) ein Quadrupolpotential. Er ist aber nicht der energetisch tiefste, sondern der höchste, und die übrigen Zustände gehen alle wie (94).

Die zu $n = 1$, $k = 1$ bzw. allgemeiner zu $k = n$ gehörigen Energien, die unter den negativen fehlen, liegen bei $\eta = 0$, wie bei einem von Kudar[1]) angegebenen Modell, und die betreffenden Eigenfunktionen sind entwickelt in Bereichen der Größenordnung $r = l_0$. Wir haben sie aber nicht näher untersucht, weil sie nach dem, was man weiß, energetisch für das Neutron zu hoch liegen und wir auch die Anwendung unserer Gleichungen auf dieses Zwischengebiet für bedenklich halten. Hervorzuheben bleibt die Regelmäßigkeit, mit der die Proportionen der Längen $a_H : l_0 : a := 1 : \gamma : \gamma^2$ und die Verhältnisse der Energien $mc^2 : 0 : -mc^2$ sich gegenüberstehen.

[1]) H. K. Kudar, ZS. f. Phys. **78**, 279, 1932.

Nachtrag[1]).

Nach Abschluß der Arbeit wurde ich auf zwei Analogien aufmerksam, die zu Gleichung (5) in der Literatur existieren, und auf die ich hinweisen möchte, da der Zusammenhang mit der vorliegenden Theorie, wenn auch noch nicht zu beweisen, doch unverkennbar ist. Erstens haben Pauli und Solomon die Parallelverschiebung von Spinoren in der Mannigfaltigkeit der Einstein-Mayerschen einheitlichen Feldtheorie studiert und dabei die Diracsche Gleichung um ein dem unseren ganz gleichgebautes Glied vermehrt gefunden[2]). An Stelle der Konstanten $e/mc = 1{,}77 \cdot 10^7 \mathrm{cm}^{1/2}/\mathrm{g}^{1/2}$ haben sie allerdings die unvergleichlich viel kleinere $\sqrt{8\pi G/c^2} = 4{,}32 \cdot 10^{-14} \mathrm{cm}^{1/2}/\mathrm{g}^{1/2}$ (G = Gravitationskonstante). Die Bestimmung dieser Konstanten erfolgt bei Pauli und Solomon durch den üblichen Vergleich mit den Formeln der älteren Theorie. Dieser Vergleich dürfte aber im vorliegenden Falle nur ein Analogieschluß sein, da die Materie in die Einstein-Mayersche Theorie noch nicht folgerichtig eingeführt ist, und es besteht vielleicht die Möglichkeit eines viel größeren Wertes der Konstanten, der auch deshalb befriedigender wäre, weil gegenwärtig das Glied weit unter jeder Grenze der Beobachtbarkeit bleibt. Die andere Parallele liegt in einer Arbeit von G. Beck[3]), der aus der Abraham-Heavisideschen Elektronentheorie ganz zwingend die Einführung eines Beschleunigungstermes in die Energieimpulsvariante begründet und bei dem Versuch einer Linearisierung seiner Gleichung ebenfalls auf ein der Gleichung (5) völlig analoges System geführt wird. Beck hat auch schon die Anwendung seiner Gleichung auf Probleme des Atomkerns ins Auge gefaßt. Dieser Zusammenhang erscheint uns deswegen besonders interessant, weil er eine Deutung des Spins auf Grundlage der klassischen Elektronentheorie in Aussicht stellt, übrigens ganz in Richtung einer von uns in der vorangehenden Mitteilung ausgesprochenen Vermutung (vgl. besonders S. 343, a. a. O.). Die Konstante ist bei Beck um einen Faktor $^4/_3\gamma$ kleiner, so daß der Stoßradius der Neutronen um $\sqrt{^4/_3\gamma} \simeq {}^1/_{10}$ kleiner herauskäme als bei uns. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Becksche Konstante, die Theorie im übrigen als zutreffend vorausgesetzt, die richtige ist, da unsere Formel (55) höchstens bis auf einen Faktor 2, und die eingehende Geschwindigkeit v nur bis auf einen Faktor 3—4 sicher ist.

Universidade de Coimbra, Laboratorio de Fisica.

---

[1]) Bei der Korrektur hinzugefügt.

[2]) W. Pauli u. J. Solomon, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 452, 582, 1932.

[3]) G. Beck, ZS. f. Phys. **75**, 476, 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. I.

Apparatur und Absorption einiger Lösungsmittel und organischer Farbstoffe.

Von **G. Buss** in Bonn.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Ein Ultrarot-Spiegelspektrometer, bei dem die Messung des Drehwinkels durch eine Mikrometerschraube erfolgt, wird beschrieben und die Untersuchung der Fehlerquellen eingehend besprochen. Mit dieser Apparatur wurden einige organische Farbstoffe zwischen 0,8 und 2,4 μ auf ihre Absorption untersucht und die Absorptionsspektren von Benzol, Wasser, Äthylalkohol und Glycerin gemessen. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Beobachter verglichen.

Bei der Konstruktion des Spektrometers waren drei Gesichtspunkte richtunggebend. Die Apparatur sollte bei möglichst großer Stabilität und Übersichtlichkeit die Möglichkeit einer leichten Änderung der gesamten Anordnung gewährleisten. Das Spektrometer ist als festarmiges Spiegelspektrometer mit Wadsworthanordnung ausgebildet und auf einem massiven Eisentisch montiert.

Lichtquelle, Spiegel, Spalte und Empfänger haben keine feste Montierung erhalten, sondern sind mit massiven feststehenden Füßen versehen und finden so auf der eisernen Tischplatte Aufstellung. Die Füße wurden nach der Justierung durch Umgießen mit Wachskolophonium auf der Eisenplatte festgekittet, und es wurde später mit Hilfe von Stellschrauben die Feinjustierung vorgenommen. Diese Methode hat sich als vollkommen stabil erwiesen, und es ist dadurch jederzeit, wenn die Messungen eine andere Art des Strahlengangs erfordern, leicht eine Änderung möglich.

Die symmetrischen Spalte haben geeichte Mikrometerschrauben. Die Spiegel können durch zwei Stellschrauben um zwei zueinander senkrechte Achsen gedreht werden. Diese Art ist der meistens üblichen mit drei Stellschrauben vorzuziehen, weil dadurch die Justierung sehr vereinfacht wird.

Die Montierung der die Drehung des Dispersionssystems bewirkenden Mikrometerschraube geht aus Fig. 1 hervor. Die Mutter (M) der Schraube ist in der massiven Klemmvorrichtung (K) gelagert und mit dieser an der eisernen Tischplatte befestigt. Die Bewegung der Schraube wird durch

eine Stahlstange (S) von 37 cm Länge auf die Achse des Prismentisches übertragen. Obwohl die massive Stange einen Durchmesser von 10 mm hat, zeigte sie, wie die angestellten Untersuchungen erwiesen, zu Beginn der Beanspruchung eine, wenn auch sehr geringe Durchbiegung. Dieser Übelstand wurde durch eine Verspannung mit dem U-förmigen Träger (T), der zur Verringerung seines Gewichtes aus Duraluminium hergestellt ist, behoben. An den Angriffspunkten der Schraube ist der Träger (T) mit zwei gut plangeschliffenen Stahlplatten (P_1 und P_2) versehen. An der einen Platte (P_2) ist eine Federung (F) angebracht, so daß die Stahlplatten immer gegen die Kugeln der Schraubenenden gedrückt werden. Außerdem

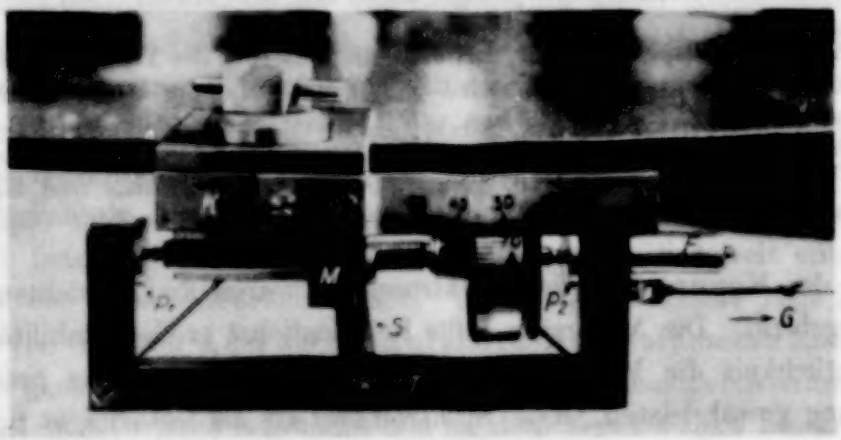


Fig. 1.

greift an (T) in Richtung (G) an einem Schnurlauf ein Gegengewicht an, das einen eventuell auftretenden toten Gang der Schraube unwirksam macht. Wird die Klemmschraube bei (K) gelöst, so kann das ganze Aggregat an der Peripherie der Tischplatte entlang verschoben werden, ohne daß die Bedingungen geändert würden, da der massive Block (K) mit einer 5 cm langen Kante in einer auf der Unterseite der Tischplatte ringsherum verlaufenden Nut gleitet.

Die Mikrometerschraube ist eine von den Askania-Werken gelieferte Präzisionsschraube von 60 mm Länge, 8 mm Durchmesser und 1 mm Ganghöhe. Sie ist mit einer Trommel versehen, die in 100 Teile unterteilt ist und an einem Millimetermaßstab entlanggleitet. Ein Teilstrich der Trommel oder 0,01 mm der Schraube entspricht einem Drehwinkel von 5,65″. Infolge des großen Trommeldurchmessers gestattet die Teilung noch eine Ablesung von $^1/_{10}$ dieses Intervalls.

Die Methode, den Drehwinkel anstatt mit einem Teilkreis mit einer Mikrometerschraube zu messen, ist schon öfter und besonders bei Ultrarot-

spektrometern angewandt worden. Aber man findet in der Literatur auch Beispiele dafür, daß dieser Methode wegen der ihr anhaftenden Fehlerquellen mit einer gewissen Skepsis begegnet wird. Es wurden daher eingehende Untersuchungen angestellt, um die Größe der eventuell auftretenden Fehler zu ermitteln.

Die erste Fehlerquelle liegt in der Lagerung der Schraube. Da die Schraube durch die beschriebene Montierung der Mutter tangential zur Peripherie der Tischplatte steht, wird die Länge des jeweils wirksamen Hebelarmes mit der Einstellung der Schraube variieren.

Die Schraubenmutter sei in A (Fig. 2) im Abstand r vom Mittelpunkt M der Achse gelagert, und $A'B$ stelle die Wegrichtung der Mikrometerschraube

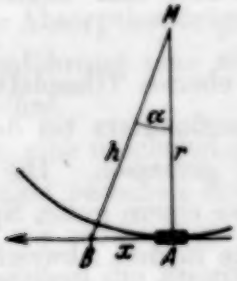


Fig. 2.

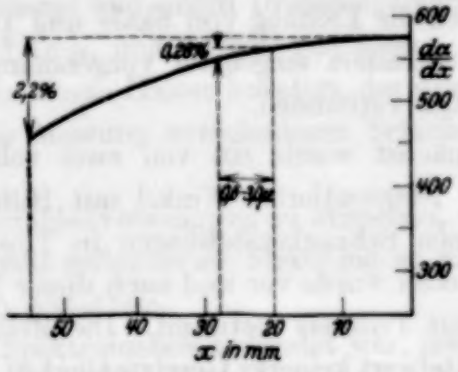


Fig. 3[1]).

dar. Ist x das Stück, um das sich die Schraube aus ihrer Idealstellung bei A vorwärtsbewegt hat, und bedeutet α den zu x gehörigen Drehwinkel, dann ist

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{x}{r} \quad \text{und} \quad \frac{d\alpha}{dx} = \frac{r}{r^2 + x^2}.$$

Die Berechnung der Größe $\frac{d\alpha}{dx}$ wurde für verschiedene Schraubenstellungen durchgeführt. Fig. 3 zeigt, daß der Fehler bei Benutzung der ganzen Schraubenlänge einen Maximalwert von 2,2% erreicht, und daß die Größe des Fehlers von der Stellung der Schraube und der dann benutzten Schraubenlänge abhängt. Zur Untersuchung des Spektrums von 0,6 bis 3,0 μ werden unter Zugrundelegung einer mittleren Dispersion nur 8 mm der Schraube benutzt, und die Berechnung ergibt für dieses Intervall bei einer mittleren Schraubenstellung einen größten Fehler von 0,28%. Bei dem hier verwandten Quarzprisma beträgt er 0,20%. Der Fehler ist also in Wirklichkeit so gering, daß er die Messungen nicht merklich

[1]) $\frac{d\alpha}{dx}$ in Winkelsekunden pro Millimeter.

fälscht. Auf diesen Punkt wird aber noch bei der Besprechung der Eichung der Trommelteilung in Winkelsekunden zurückgekommen.

Außer der Prüfung des in der Schraubenmontierung steckenden Fehlers wurde die Schraube selbst auf ihre Fehler untersucht. Aus dem aufgenommenen Zahlen- und Kurvenmaterial ergibt sich, daß sowohl der periodische als auch der fortschreitende Fehler außerhalb der Meßgenauigkeit liegt, die durch den Verwendungszweck der Schraube und die Größe der anderen auftretenden Fehler bedingt ist. Dieser Befund ist eine Bestätigung der von den Askania-Werken angegebenen Daten, nach denen der periodische Fehler in der Größenordnung von 0,1 μ und der fortschreitende Fehler als Gesamtlängenfehler bei ± 1 μ liegt.

Auch die Eichung von Skale und Trommelteilung in Winkelsekunden wurde besonders eingehend vorgenommen und damit eine Bestimmung der Fehler verbunden.

Zunächst wurde ein von zwei vollkommen ebenen Glasplatten gebildeter festmontierter Winkel mit Hilfe eines Gaußokulars bei den verschiedenen Schraubenstellungen in Trommelteilen gemessen. Die Größe des Winkels wurde vor und nach dieser Meßreihe an einem guten Spektrometer mit Teilkreis bestimmt. Die Meßreihe zeigte in den Abweichungen vom Mittelwert keinerlei Gesetzmäßigkeit. Aus 24 verschiedenen Schraubenstellungen wurde ein mittlerer Fehler jeder einzelnen Messung von ± 0,0078 mm oder ± 4,4″ und ein mittlerer Fehler des Mittelwertes von ± 0,0016 mm oder ± 0,9″ errechnet. Es ist zu berücksichtigen, daß darin noch der Einstellfehler bei der Beobachtung mit dem Gaußokular enthalten ist. Die Umrechnung des Mittelwertes ergibt, daß 0,01 mm der Schraube 5,62″ entsprechen.

Zur Kontrolle wurde die Eichung nach einer anderen Methode wiederholt. Bei einem Quarzprisma wurde mit Hilfe eines Fernrohres der Winkel zwischen den He-Linien 0,587 58 und 0,667 84 μ in Schraubenumdrehungen gemessen. Die Fehlerrechnung ergibt, daß der mittlere Fehler jeder einzelnen Messung ± 0,0063 mm oder ± 3,6″ und der mittlere Fehler des Mittelwertes ± 0,00096 mm oder ± 0,5″ ist. Die Umrechnung des Mittelwertes aus diesen Messungen ergibt, daß 0,01 mm der Trommelteilung der Schraube 5,65″ entsprechen.

Die Ergebnisse der beiden Methoden zeigen also eine sehr gute Übereinstimmung. Weiterhin beweisen diese beiden Meßreihen, die beide den durch die Montierung der Schraube verursachten Fehler und außerdem die erste den fortschreitenden und die zweite den periodischen Fehler ent-

halten, daß alle diese Fehler klein sind und daher bei den Messungen ohne Berücksichtigung bleiben können.

Es wurde ein Quarzprisma mit einem brechenden Winkel $\varphi = 44^0\,55'\,26''$ und einer Basisdicke von 4,5 cm benutzt.

Die Hohlspiegel, die eine durch Kathodenzerstäubung hergestellte Oberflächenvergoldung tragen, haben einen Durchmesser von 5 cm und eine Brennweite von 25 cm.

Als Lichtquelle diente ein Nernstbrenner in einem doppelwandigen Metallgehäuse, der mit 1 Amp. gebrannt wurde. Die Stromstärke konnte auf $\pm$ 0,02 Amp. konstant gehalten werden.

Die Strahlung wurde mit einem Thermoelement nach Voege[1]) mit einer Lötstelle und rückwärtigem Spiegel und einem Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun ($1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp. und 6 Ohm) gemessen.

Die Absorptionströge wurden in einem Halter befestigt, der durch eine Schlittenführung eine alternierende Messung verschiedener Schichtdicken ermöglichte.

Um eine möglichst günstige Strahlenvereinigung zu erreichen, wurden die Winkel zwischen einfallender und reflektierter Strahlung so klein gehalten, wie es die Apparatur eben gestattete.

Nachdem die Anordnung des Spektrometers vollendet war, erschienen die Arbeiten von Czerny[2]), Turner und Plettig, die sich eingehend mit den Fehlern bei nicht stigmatischer Abbildung beschäftigen. Sie beweisen durch photographische Querschnittsaufnahmen des in der Ebene des Austrittsspaltes entstehenden Bildes, daß der durch einen Spiegel verursachte Fehler durch geeignete Anordnung des nächsten teilweise rückgängig gemacht werden kann. Weiterhin zeigen sie, daß eine Berücksichtigung dieser Tatsache zu größerer Reinheit des Spektrums und damit zu gesteigertem Auflösungsvermögen führt.

Bei dem hier beschriebenen Spektrometer war der Strahlengang schon in einer Weise angeordnet, die der Forderung der genannten Verfasser unter den gegebenen Bedingungen am besten entspricht. Die Winkel zwischen einfallender und reflektierter Strahlung betragen zwischen 18 und 25°.

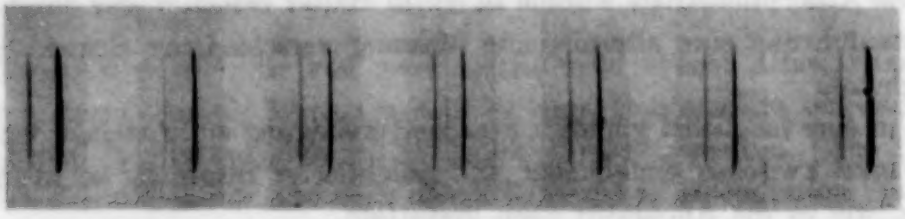
Durch die Untersuchungen angeregt, wurde nach dem Vorgang der Verfasser auch hier in ähnlicher Weise die Güte der Abbildung kontrolliert. Als Lichtquelle wurde eine Heliumröhre benutzt und der Austrittsspalt

---

[1]) W. Voege, Phys. ZS. **22**, 119—120, 1921.

[2]) M. Czerny u. A. F. Turner, ZS. f. Phys. **61**, 792—797, 1930; M. Czerny u. V. Plettig, ebenda **63**, 590—595, 1930.

durch eine photographische Platte ersetzt. Zu jeder Aufnahme wurde diese um einen geringen Betrag in Strahlenrichtung verschoben und so die in Fig. 4 reproduzierten Aufnahmen gewonnen. Die Zahlen geben an, um wieviel Millimeter die zugehörige Platte von der Nullstellung aus in Strahlenrichtung verschoben wurde. Die Aufnahmen, die einige Linien des Heliumspektrums darstellen, wurden mit einem Spalt von $^3/_{20}$ mm Breite und 15 mm Länge gemacht. Sie beweisen, daß durch die gewählte Anordnung des Strahlengangs eine gute Strahlenvereinigung erzielt wird. Die Platte in der Stellung 3,5 zeigt sehr scharfe Linien. Weiterhin ersieht man aus den Aufnahmen, daß die Spaltbilder auch weitgehend symmetrisch zu ihren Mittellinien sind. Leider sind auf den Reproduktionen nicht alle Linien des Originals sichtbar; aber trotzdem ist aus den Aufnahmen wohl zu ersehen, daß das Resultat für ein Spiegelspektrometer ein recht gutes ist.



0 2,0 2,8 3,5 4,0 4,4 7,4

Fig. 4.

Die Kontrolle des Minimums der Ablenkung und die erste Einstellung erfolgte okular mit der gelben He-Linie. Dann wurde die Justierung mit der ultraroten Emissionslinie des Hg, deren Wellenlänge 10140,58 Å den Präzisionsmessungen von Paschen[1]) entnommen ist, durchgeführt.

Um Aufschluß über die Reproduzierbarkeit der Wellenlängen zu bekommen, war eine möglichst häufige Kontrolle der Justierung erforderlich. Hätte diese jeweilig mittels einer Emissionslinie auf okulare oder thermoelektrische Weise erfolgen sollen, so wären die Untersuchungen durch den häufigen Umbau sehr erschwert worden. Daher wurde als Bezugsnormale eine Absorptionsbande des Benzols gewählt, deren Messung sich jederzeit ohne besondere Schwierigkeiten in die Meßreihen einschieben ließ. Aus diesem Grunde mußte aber die Lage dieser Bande exakt ermittelt werden. Die Messung der Benzolbande wurde unmittelbar an die Messung der Emissionslinie des Hg angeschlossen und beide Messungen in abwechselnder Reihenfolge mehrmals wiederholt. Für diese Benzolbande wurde die Wellen-

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26**, 120—138, 1908.

länge 2,167 μ gefunden. Wird die Benzolbande nicht auf die Hg-Linie, sondern auf die von Barnes und Fulweiler[1]) an einem 6 Fuß-Gitter mit einer Thalofidezelle auf ± 10 Å gemessene Benzolbande bei 1,1409 μ bezogen, so ergibt sich genau derselbe Wert.

Die Benzolbande bei 2,167 μ wurde bei den folgenden Messungen also als relative Normale zugrunde gelegt. Im Verlauf der Untersuchungen wurden Kontrollmessungen dieser Bande in großer Zahl eingeschoben. Sie hatten ein sehr befriedigendes Resultat und zeigten, daß die Reproduzierbarkeit der Wellenlängen gut ist.

Ergebnisse.

a) Lösungsmittel.

Es wurden nun die Absorptionsspektren einiger Flüssigkeiten gemessen. Von diesen seien hier die Ergebnisse der Messungen von Benzol, Wasser, Äthylalkohol und Glycerin angeführt. Benzol und Wasser wurden gewählt, weil ihre Absorptionsspektren schon häufig und mit den verschiedensten Auflösungen gemessen worden sind und sie daher am besten als Prüfstein für die Apparatur geeignet waren. Den Absorptionsspektren von Alkohol und Glycerin kam besonderes Interesse zu, weil sie als Lösungsmittel später zu untersuchender Farbstoffe eine Rolle spielten.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten erfolgte aus der Gleichung

$$J = J_0 \cdot 10^{-kd},$$

wo J die durchgelassene und J_0 die eindringende Strahlung, k den Absorptionskoeffizienten und d die Schichtdicke in Millimetern bedeuten.

Die Flüssigkeiten wurden in Schichtdicken von 20, 10, 3, 1 und 0,25 mm alternierend gemessen. Die sich ergebenden Koeffizienten wurden im kurzwelligen Gebiet auf 10 mm Schichtdicke und im längerwelligen auf 1 mm umgerechnet und dann zwischen den gefundenen Werten graphisch gemittelt. So bestehen die Kurven immer aus zwei Teilen, von denen dem im kurzwelligen Gebiet eine Schichtdicke von 10 mm und dem im langwelligen eine Schichtdicke von 1 mm zugrunde liegt.

Weil die Ausschläge des Galvanometers klein waren, konnte mit der Spaltbreite nicht unter $^1/_{10}$ mm (im Mittel 0,02 μ) heruntergegangen werden. Trotzdem glaube ich durch enge Lagerung der Meßpunkte und wiederholte Messungen eine ziemlich weitgehende Genauigkeit erzielt zu haben.

Benzol. In Tabelle 1 sind die für Benzol (Fig. 5) gefundenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima denen anderer Beobachter gegenübergestellt.

[1]) J. Barnes u. W. H. Fulweiler, Phys. Rev. **32**, 618—623, 1928.

Tabelle 1. Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Benzol.

Barnes und Fulweiler[1]) . . .	1,1409							
Puccianti[2]) . . .	1,13	1,44	1,71	2,16			2,49	
Pettit[3])	1,135	1,430	1,68					
Daugherty[4]) . .	1,12 (1,14)	1,40 1,43	1,66	2,17	(2,29)	(2,37)	2,45	
Coblentz[5]) . . .		1,43	1,68	2,18			2,49	
Coblentz[6]) . . .	1,14	1,41						
Ellis[7])	1,145	1,39	1,66	2,18				
Dreisch[8])	1,179	1,45	1,688	2,188			2,486	
Buß	1,14	1,42	1,68	2,167	(2,28)	(2,39)	2,46	(2,54)

Es sind hier von mir nur die Wellenlängen der Banden aufgeführt, deren Maxima sich gut festlegen ließen. In Klammern wurden die Wellenlängen der Banden gesetzt, die aus der Kurve wohl gut als solche zu erkennen, deren Maxima aber nicht exakt definiert sind.

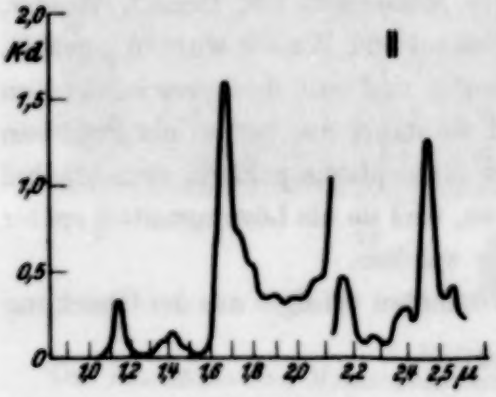


Fig. 5. Benzol.

Da Daugherty in dem in Frage kommenden Spektralbereich auch ein Quarzprisma verwandte, eignen sich seine Werte gut zu einem Vergleich mit den von mir ermittelten. Von den von ihm bei 1,12 und 1,14 μ gefundenen Banden dürfte wohl nur der Bande bei 1,14 μ Realität zuzuschreiben sein, da Barnes und Fulweiler mit weit größerer Dispersion (6 Fuß-Gitter) auch nur eine Bande bei 1,14 μ gefunden haben. Außer den ganz schwachen Banden bei 1,31 und 1,48 μ findet Daugherty zwei stärkere bei 1,40 und 1,43 μ. Der Verlauf meiner Kurve, die an diesen Stellen schwache Ausbuchtungen zeigt, und auch die Tatsache, daß die Wellenlängenangaben der anderen Beobachter hier stark voneinander abweichen, bestätigen diese Aufspaltung. Auch zwischen den Banden 1,68 und 2,167 μ läßt die Absorptionskurve auf Feinstruktur schließen. Daug-

[1]) J. Barnes u. W. H. Fulweiler, Phys. Rev. **32**, 618—623, 1928.
[2]) L. Puccianti, Phys. ZS. **1**, 49—51, 494—497, 1899. (Die Werte sind aus den Kurven abgegriffen.)
[3]) E. Pettit, Astrophys. Journ. **66**, 43—58, 1927.
[4]) J. F. Daugherty, Phys. Rev. **34**, 1549, 1929.
[5]) W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Washington 1905.
[6]) W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Standard Nr. 418, 1921.
[7]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **23**, 48—62, 1924.
[8]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200—216, 1924.

herty gibt die Wellenlängen 1,72, 1,78, 1,88 μ und Ellis 1,73, 1,79, 1,85, 1,90 μ an. Nach meiner Kurve sind die schwachen Ausbuchtungen ungefähr bei 1,74, 1,8, 1,89, 1,97, 2,06 μ zu lokalisieren. Der Kurvenverlauf zeigt gute Übereinstimmung mit dem von Ellis dargestellten. Der Wert 2,167 μ wurde bei der Besprechung der Justierung schon diskutiert. Die Wellenlängen 2,28 und 2,39 μ bezeichnen die Lagen der Schwerpunkte zweier breiter flacher Banden; sie stimmen mit den Werten von Daugherty gut überein. Dreisch hat sie in seiner Tabelle nicht aufgeführt, während sie in seinen Kurven zu erkennen sind. Auch in der Kurve von Ellis befinden sich an diesen Stellen schwache Ausbuchtungen, und die Kurve von Puccianti läßt die längerwellige von beiden erkennen. Auch der Bande bei 2,54 μ glaube ich Realität zuschreiben zu dürfen, da sie in der Kurve von Dreisch gut sichtbar und in denen von Puccianti und Daugherty schwach angedeutet ist.

Wasser. Die Messung des Wassers (Fig. 6, Tabelle 2) mußte mit breiterem Spalt ($^2/_{10}$ mm) erfolgen, da statt des sonst verwandten Voege-Thermoelements eine Rubenssche lineare Thermosäule benutzt wurde. Trotzdem ist die Übereinstimmung recht gut. Die Lage der Bande bei 1,20 μ konnte

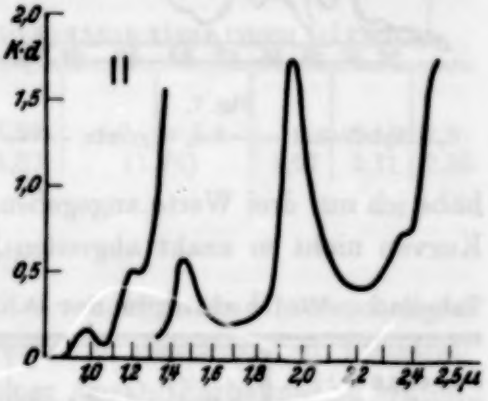


Fig. 6. Wasser.

Tabelle 2. Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Wasser.

Paschen[1])			1,513	2,055
Aschkinass[2])	1,00	1,25	1,50	1,94
Donath[3])			1,45	1,94
Grantham[4])			1,48	1,98
Collins[5])	0,97	1,20	1,44	2,00
Ellis[6])	0,99	1,85	1,44	1,96
Dreisch[7])	0,995	1,21	1,475	1,97
Pettit[8])	0,975			
Buß	0,98	1,20	1,46	1,96

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 334—336, 1894.
[2]) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55**, 401—431, 1895.
[3]) B. Donath, Wied. Ann. **58**, 609—661, 1896.
[4]) G. E. Grantham, Phys. Rev. **18**, 339—349, 1921.
[5]) J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 496, 1922.
[6]) J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 1, 1924.
[7]) Th. Dreisch, l. c.
[8]) E. Pettit, l. c.

nicht so exakt festgelegt werden, weil sie nicht genügend getrennt ist. Der Knick in der Kurve bei 2,37 μ, der auch in den Kurven anderer Beobachter zu finden ist, deutet auf eine Bande hin.

Äthylalkohol (Fig. 7, Tabelle 3). Von den vorliegenden Untersuchungen des Äthylalkohols eignen sich in diesem Spektralgebiet die Resultate von Sappenfield, der mit einem Glasprisma gearbeitet hat, am besten zu einem Vergleich. Die beiden Banden, für die Sappenfield die Wellenlängen 1,022 und 1,072 μ angibt, sind in meiner Kurve zu einer breiten Bande verschmolzen, deren Schwerpunkt ich bei 1,05 μ finde. Die von ihm noch aufgeführten Banden bei 0,886 und 0,910 μ ließen sich bei der von mir benutzten Schichtdicke nicht mehr ermitteln. Von Puccianti habe ich nur drei Werte angegeben, da sich die Lage der Banden aus seinen Kurven nicht so exakt abgreifen läßt.

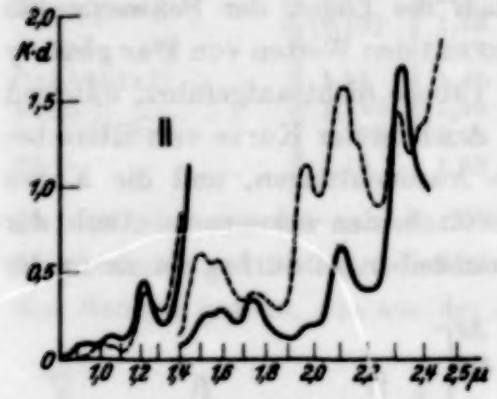


Fig. 7.
Äthylalkohol ———, Glycerin - - - - -

Tabelle 3. Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Äthylalkohol.

Puccianti[1]) .						1,57	1,71		2,03	
Sappenfield[2])	0,939	1,022	1,072	1,190	1,530	1,577	1,711	1,948	2,087	2,336
Buß	(0,94)	(1,05)		1,21	(1,52)	(1,58)	1,73	(1,95)	2,10	2,32

Glycerin. Beim Glycerin (Fig. 7 und Tabelle 4) ist ein Vergleich mit anderen Beobachtungsergebnissen nicht in dem Maße möglich, da bisher exakte Wellenlängenangaben für die Absorptionsmaxima in dem von mir untersuchten Spektralbereich, soweit ich ersehen konnte, noch fehlen. Weniger[3]) hat Glycerin zwischen 1 und 15 μ untersucht, doch sind die Kurven wegen des kleinen Maßstabes nicht gut zu einem Vergleich geeignet. Die in der Tabelle aufgeführten Werte von Coblentz sind aus seinen Kurven abgegriffen und können daher auch nicht so genau die wirkliche Bandenlage wiedergeben. Meine Kurve läßt erkennen, daß bei einigen Banden die Lage der Maxima nicht exakt zu ermitteln war. Der Wert 1,74 μ gibt die Lage des Schwerpunktes einer breiten stark unsymmetrischen Bande an, die auf eine Doppelbande schließen läßt. Die Kurve von Coblentz ver-

[1]) L. Puccianti, l. c.
[2]) J. W. Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37—47, 1929.
[3]) W. Weniger, Phys. Rev. **31**, 388—420, 1910.

zeichnet an dieser Stelle zwei sehr schwache Banden bei 1,7 und 1,8 μ, von denen die zweite die schwächere ist. Dieses Intensitätsverhältnis entspricht dem Verlauf meiner Kurve an dieser Stelle.

Ein Vergleich der Absorptionskurven des Äthylalkohols und des Glycerins zeigt den ähnlichen Bau der Spektren. Die Banden bei 1,57 μ sind bereits von Sappenfield als OH-Bande gedeutet worden. Da bei den aliphatischen Verbindungen in der Gegend von 1,74 und 2,3 μ Banden auftreten, die der CH-Schwingung zuzuordnen sind, dürften diese Banden wohl dieser Gruppe zuzuschreiben sein. Da beide Stoffe hygroskopisch sind, liegt es nahe, die Bande bis 1,95 bzw. 1,97 μ als Wasserbande zu deuten, wenn auch die Intensitäten größer sind, als dem Wassergehalt der Substanzen nach zu erwarten wäre.

Tabelle 4. Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Glycerin.

Coblentz[1]) . .	1,0	1,2							
Coblentz[2]) . .				1,56	1,7	1,8		2,15	2,3
Buß	(1,01)	(1,23)	(1,50)	1,57	(1,74)		1,97	2,11	2,30

b) Farbstoffe.

Im Anschluß an die im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über die Absorption organischer Farbstoffe in verschiedenen Spektralgebieten erschien es wünschenswert, bei einer Anzahl Farbstoffe zu prüfen, ob das Elektronenschwingungsspektrum bis ins nahe Ultrarot hinübergreift.

An Untersuchungen über das Absorptionsvermögen organischer Farbstoffe im Ultraroten sind hauptsächlich die Arbeiten von Donath[3]), Coblentz[4]), Johnson und Spence[5]) und Rütten[6]) zu nennen. Sie untersuchten die Farbstoffe in gelöster oder fester Form und auch in gelatinösen Schichten. Bei den Untersuchungen zeigte sich nur der abfallende Teil einer im Sichtbaren liegenden starken Absorption. Weitere Absorptionsbanden traten im Gebiet 0,7 bis 2,6 μ nicht auf. Eine Ausnahme bilden bei einzelnen Farbstoffen einige sehr schwache Banden über einer oft starken Grundabsorption, denen aber nach den von mir gemachten Erfahrungen wohl mit einiger Skepsis zu begegnen ist.

[1]) W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Standard Nr. 418, 1921.
[2]) W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Washington 1905.
[3]) B. Donath, l. c.
[4]) W. Coblentz, Phys. Rev. **16**, 119—122, 1903.
[5]) J. B. Johnson u. B. J. Spence, Phys. Rev. **5**, 349—358, 1915.
[6]) E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 1—12, 1930.

Farbstoffe in Lösung. Es lag nahe, die Farbstoffe zunächst einmal in Lösung zu untersuchen. Es wurden daher systematische Lösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aceton, Glycerin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Es zeigte sich, daß der größte Teil der Farbstoffe sich in Wasser und Alkohol sehr gut löste. Auch Aceton war als Lösungsmittel bei einigen Farbstoffen zu verwenden, während Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff die Farbstoffe nur in ganz geringen Mengen oder gar nicht lösten. Es war aber ein Lösungsmittel erwünscht, das in dem Gebiet von 0,8 bis 2,6 μ selbst nur eine geringe oder gar keine Absorption zeigt. Diese Forderung erfüllen die drei Letztgenannten nach den Untersuchungen von Dreisch[1]) und Puccianti[2]) in hohem Maße. Da nun aber die Farbstoffe in möglichst dicken Schichten untersucht werden sollten, kamen diese Lösungsmittel wegen ihrer geringen Aufnahmefähigkeit für die Farbstoffe nicht in Frage. Versuche, durch eine Schichtdicke von 20 cm auch bei der geringen Löslichkeit eine dickere Farbstoffschicht zu erhalten, wurden wieder aufgegeben, da sie nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Da Wasser selbst zu stark absorbiert, wurde zunächst Alkohol als Lösungsmittel benutzt. Es wurden Farbstofflösungen hergestellt und diese in einer Schichtdicke von 5 mm gemessen. Auf diese Weise wurden folgende Farbstoffe untersucht:

Azofarbstoffe: Eosamin B, Orange G, Azophosphin, Flavazin L, Brillantorange ON, Azoorange.

Phthaleinfarbstoffe: Bengalrosa, Violamin 3 B, Phloxin O, Eosin extra A, Echtsäureeosin G.

Triphenylmethanfarbstoffe: Patentblau, Säureviolett, Rosanilin B.

Acridinfarbstoffe: Phosphin O, Flavophosphin G.

Bei einigen dieser Farbstoffe konnte noch der abfallende Teil einer im Sichtbaren liegenden Bande beobachtet werden, während aber im übrigen diese Farbstoffe im Gebiet 0,7 bis 1,9 μ keine Absorption zeigten. Über diesen Bereich konnten die Messungen zu längeren Wellen nicht ausgedehnt werden, weil dort eine stärkere Absorption des Alkohols einsetzt.

Farbstoffe in fester Schicht. Da also der Meßbereich durch die Anwesenheit eines Lösungsmittels beschränkt war, ging nun das Bestreben dahin,

[1]) Th. Dreisch, l. c.
[2]) L. Puccianti, l. c.

von jeglichem Lösungsmittel freizukommen. Es wurde zunächst versucht, die Farbstoffe zu schmelzen und auf diese Weise homogene Schichten zu erlangen. Auch die von Coblentz[1]) angegebene Methode, der Cyanin zwischen zwei Glasplatten schmilzt und dann die Platten voneinander trennt, wurde angewandt. Da die meisten organischen Farbstoffe aber sehr empfindlich sind und teilweise schon bei geringer Erhitzung zerfallen, mußte sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden. Es zeigte sich, daß Fuchsin, Cyanin und Nitrosodimethylanilin sich wohl schmelzen ließen, aber auf diese Weise keine brauchbaren homogenen Schichten entstanden. Versuche, die Farbstoffe in Gelatine einzubetten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Von allen Versuchen erwies sich schließlich das Verfahren, aus einer alkoholischen Farbstofflösung das Lösungsmittel zu verdampfen, als das beste. Pflüger[2]) hat auf diese Weise Farbstoffprismen hergestellt, und Schaum[3]) hat einen ähnlichen Weg beschritten, um Farbstoffspiegel zu erlangen.

Es läßt sich nun für die Herstellung von festen Farbstoffschichten nach diesem Verfahren kein allgemeingültiges Rezept angeben, da jeder Farbstoff seine Eigenarten hat, die besondere Vorsichtsmaßregeln erfordern und jeweilig erst durch das Experiment ergründet werden müssen. In den meisten Fällen wurde die erwärmte alkoholische Farbstofflösung auf eine gleichmäßig erhitzte Glasplatte gegossen und der Alkohol verdampft. Die Höhe der angewandten Temperaturen sowie die Schnelligkeit, mit der der Alkohol aus der auf der Glasplatte befindlichen Lösung verdampft werden muß, sind jeweilig verschieden und für das Gelingen maßgebend. Zur Verhütung der Kristallisation ist es von Wichtigkeit, daß der Alkohol möglichst wenig Wasser enthält. Im Laufe der Experimente erwies es sich als vorteilhaft, die Glasplatte zunächst mit einer dünnen Kollodiumschicht zu überziehen, weil dadurch die Farbstoffschicht gleichmäßiger an der Platte haftete. Außerdem hat es den Vorteil, daß man das Kollodiumhäutchen später von der Glasplatte ablösen und so die darauf befindliche Farbstoffschicht unabhängig von der Glasplatte untersuchen kann. Die Kollodiumschicht als solche ist, wie eine Untersuchung zeigte, in diesem Spektralbereich vollkommen durchlässig.

In einigen Fällen wurden auch zu der alkoholischen Farbstofflösung einige Volumenteile mit Äther verdünnten Kollodiums zugesetzt. Diese

[1]) W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Standard Nr. 418, 1921.
[2]) A. Pflüger, Ann. d. Phys. **56**, 412—432, 1895.
[3]) K. Schaum, ZS. f. wiss. Photogr. **25**, 107—110, 1929.

Lösung wurde auf eine kalte Glasplatte gegossen und dann sich selbst überlassen, so daß Äther und Alkohol langsam daraus verdampften. Bei diesem Verfahren tritt sehr leicht Trübung der Schicht auf, wenn die Lösung mit Farbstoff übersättigt ist.

Nach den beschriebenen Verfahren wurde eine Anzahl von festen Farbstoffschichten hergestellt und diese auf ihre Absorption untersucht. Sie zeigen alle eine verhältnismäßig hohe Grundabsorption, was auf eine starke Streuung der Strahlung durch die Schichten zurückzuführen ist.

Die Absorptionskurve des Cyanins (Fig. 8) zeigt einen Abfall und dann fast geradlinigen Verlauf bis 2,4 μ, wo noch der Anfang eines schwachen Anstiegs beobachtet werden konnte. Die Kurve des Fuchsins (Fig. 9) zeigt einen fast gleichen Verlauf. Coblentz, der diese beiden Farbstoffe im Gebiet 1 bis 16 μ untersucht hat, findet in dem von mir untersuchten Gebiet den gleichen Verlauf und erst bei etwa 3,6 μ eine Bande.

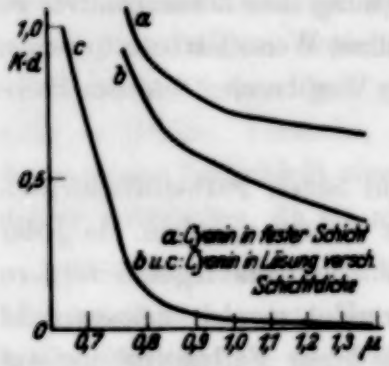


Fig. 8.

Auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen Säureviolett (Fig. 9) und Säuregrün (Fig. 10) und bei dem Oxazinfarbstoff Prune pur (Fig. 10) konnte außer dem Abklingen der im Sichtbaren liegenden Banden im Spektralbereich von 0,8 bis 2,4 μ nur eine gleichmäßige Grundabsorption beobachtet werden.

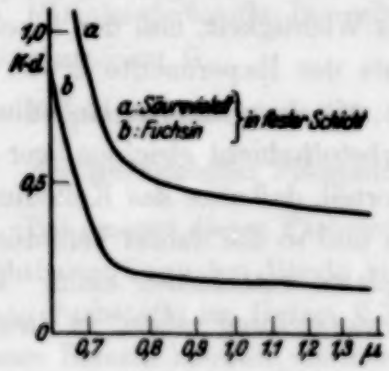


Fig. 9.

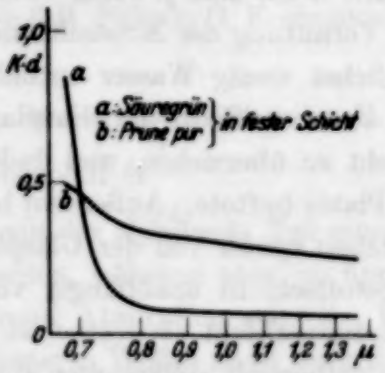


Fig. 10.

Die Kurven sind nur bis zur Wellenlänge 1,3 μ gezeichnet, da der Verlauf von da ab geradlinig ist.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß alle bisher besprochenen, von mir untersuchten Farbstoffe zwischen 0,8 und 2,4 μ keine selektive

Absorption zeigen und die Maxima der Banden im sichtbaren Spektralbereich liegen. Die Absorption jenseits 2,4 μ dürfte auf die Absorption der einzelnen Gruppen im Molekül zurückzuführen sein. Die organischen Farbstoffe scheinen sich demnach anders zu verhalten wie die anorganischen Salze, deren Elektronenschwingungsspektrum, wie Dreisch[1]) gezeigt hat, noch in das kurzwellige Ultrarot hineinreichen.

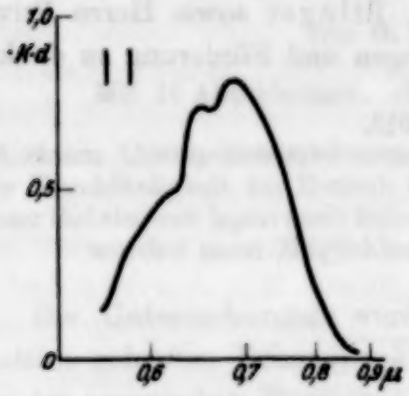


Fig. 11. Tetraphenyläthangrün in Lösung.

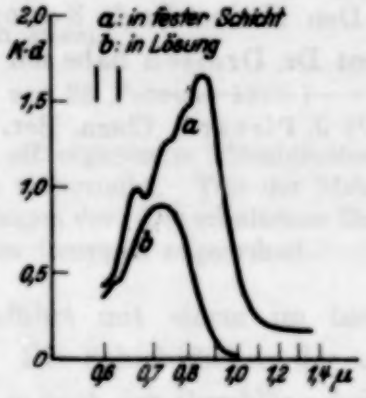
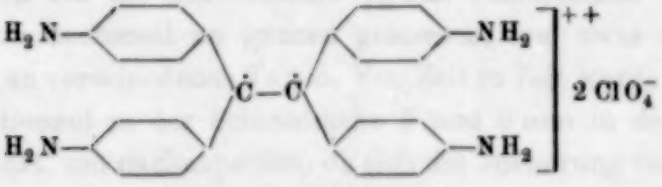
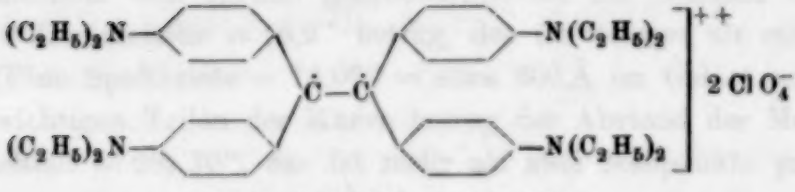


Fig. 12. Tetraphenyläthanviolett B.

In den Fig. 11 und 12 sind die Absorptionskurven zweier Farbstoffe[2]) wiedergegeben, deren Absorptionsmaxima an der Grenze des Sichtbaren bzw. im Ultrarot liegen. Es handelt sich um die Farbstoffe:



Tetraphenyläthangrün [3]).



Tetraphenyläthanviolett B [4]).

---

[1]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **40**, 714—724, 1927.

[2]) Diese Farbstoffe wurden mir von Herrn Privatdozenten Dr. Wizinger zur Verfügung gestellt, dem ich auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen und seine Ratschläge danken möchte.

[3]) R. Wizinger u. G. Fontaine, Chem. Ber. **60**, 1377, 1927.

[4]) R. Knipp, Dissertation Bonn 1931.

Da sie eine Absorptionsbande im nahen Ultrarot zeigen, liegt es nahe, sie zu den nach der Theorie von Piccard[1]) als Farben zweiter Ordnung bezeichneten Farbstoffen zu zählen. Auf diesen Zusammenhang sei hier aber nur kurz hingewiesen, da eine eingehendere Stellungnahme weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand überlassen bleiben muß.

Den Herren Prof. Konen und Prof. Pflüger sowie Herrn Privatdozent Dr. Dreisch habe ich für Anregungen und Förderung zu danken.

[1]) J. Piccard, Chem. Ber. **46**, 1843, 1913.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. II.

Absorption einiger organischer Flüssigkeiten unterhalb 2,7 μ.

Von **O. Eichmann** in Bonn.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Mit einem Quarzprismaspektrometer wurden elf organische Flüssigkeiten auf ihre Durchlässigkeit im Bereich 0,8 bis 2,6 μ untersucht. Von der Mehrzahl dieser Substanzen lagen noch keine Untersuchungen vor. Die erhaltenen Banden wurden nach Möglichkeit bestimmten Gruppen zugeordnet.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit einem im hiesigen Institut gebauten Prismenspektrometer[1]). Die Schichtdicken der untersuchten organischen Flüssigkeiten betrugen je nach der Durchlässigkeit der betreffenden Substanz 20, 10, 5, 3, 1 und 0,7 mm. Zum Teil wurden zur Erzielung noch dünnerer Schichten Glasplatten in die Absorptionsgefäße eingelegt. Es wurden dadurch Schichtdicken von etwa 0,1 bis 0,3 mm erzielt. Der Berechnung der Absorption wurde die Gleichung: $I = I_0 \cdot 10^{-kd}$ zugrunde gelegt. Von 2,2 μ ab sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die meisten Kurven auf die Schichtdicke $^1/_2$ mm umgerechnet worden. Jede Substanz wurde sechsmal im ganzen gemessen, und zwar mit mehreren Schichtdicken an verschiedenen Tagen. Von Zeit zu Zeit wurde eine Kontrollmessung mit Benzol in der Schichtdicke 5 und 3 mm in dem Gebiet um 2,16 μ ausgeführt, um nachzuprüfen, ob sich die Justierung verändert hatte. Das untersuchte Gebiet erstreckte sich von 0,8 bis 2,6 μ. Es wurde mit einer Spaltbreite von 0,2 mm gearbeitet, wobei der Abstand der Meßpunkte 10 Trommelteile = 56,2″ betrug, das ist weniger als eine Spaltbreite. (Eine Spaltbreite = 73,06″ = etwa 300 Å im Gebiet um 2,5 μ.) An den wichtigen Teilen der Kurve betrug der Abstand der Meßpunkte 5 Trommelteile = 28, 10″, das ist mehr als zwei Meßpunkte pro Spaltbreite.

Die einzelnen Substanzen wurden nach strukturchemischen Gesichtspunkten zusammengestellt. So z. B. diejenigen Verbindungen, die einen Benzolring enthalten, da sie nach den bisherigen Erfahrungen der Ultrarotforschung die Absorptionsbanden gemeinsam haben werden, die auch im

[1]) G. Buss, ZS. f. Phys. **82**, 445, 1933.

Benzol auftreten. Wie weit die einzelnen Substanzen Verschiedenheiten zeigen, soll an einer anderen Stelle besprochen werden.

Die benutzten Chemikalien wurden von der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin, geliefert.

Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$.

Es wurden neun Absorptionsmaxima gefunden, darunter vier sehr intensive bei 1,708, 2,166, 2,277 und 2,471 μ. Die Substanz wurde mit dem Spektrum des Benzols verglichen. Da die vom Verfasser für Benzol gefundenen Werte mit denen von G. Buss[1]) gefundenen völlig identisch waren, sei hier für Benzol die Busssche Kurve wiedergegeben.

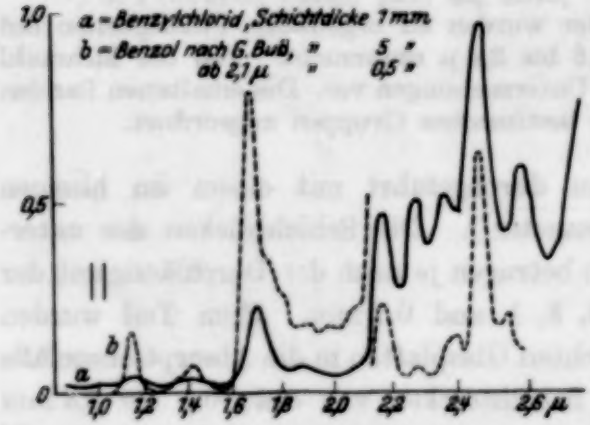


Fig. 1.

Die beim Benzylchlorid gefundenen Banden konnten auf Grund des oben erwähnten Vergleichs als CH-Schwingungen identifiziert werden. Dabei zeigten sich leichte Verschiebungen, wie die Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Benzol	1,14	1,42	1,68	—	2,167
Benzylchlorid	1,156	1,419	1,708	(1,879)	2,166
Verschiebung	0,016	0,001	0,028	—	0,001
Benzol	(2,28)	(2,39)	2,46	2,54	
Benzylchlorid	2,277	(2,361)	2,471	2,586	
Verschiebung	0,003	0,029	0,011	0,046	

Die schwachen Banden sind durch ( ) gekennzeichnet worden.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß sich lediglich die der Ringkonstitution zugeschriebene Bande bei 2,167 μ und die Bande bei 1,42 μ so gut wie gar nicht verschoben haben, während die Verschiebung bei 2,54 μ sogar eine beträchtliche ist. J. Fenton Daugherty[2]), der eine ähnlich gebaute

[1]) G. Buss, a. a. O.

[2]) J. Fenton Daugherty, Phys. Rev. **35**, 1549, 1930.

Verbindung, nämlich Monochlorbenzol C_6H_5Cl untersuchte, stellt auch Verschiebungen fest, die er dem Einfluß des schweren Chloratoms zuschreibt. Daugherty findet, daß die bei 1,66 μ liegende Absorptionsbande sich beim Einführen von Chlor nach 1,65 μ, und beim Einführen eines Bromatoms nach 1,63 μ verschiebt. Da die Verschiebung des Monochlorbenzols kleiner ist als die des Monobrombenzols, schließt er daraus, daß die Verschiebung mit dem Atomgewicht des eingeführten Halogens wächst. Aber Daugherty glaubt nicht, aus seinen Meßresultaten schließen zu können, daß die Verschiebungen nach einer bestimmten Regel vor sich gehen; da dieselben nicht einheitlich nach dem kurzwelligen Gebiet hin, sondern auch zum Teil nach dem langwelligen Gebiet hin erfolgen.

Ähnliches ist auch bei den hier vorliegenden Messungen festzustellen. Die Verschiebungen erfolgen nur zum Teil zum kurzwelligen Gebiet hin, so von 2,39 nach 2,36 μ, dagegen aber von 2,54 nach 2,586 μ.

Außer dem Chloratom enthält Benzylchlorid noch den Rest einer CH_3-Gruppe, nämlich CH_2, wenn man sich das Benzylchlorid aus Toluol durch Eintritt eines Chloratoms entstanden denkt. Eine solche CH_3-Gruppe kann nun nach Barnes[1]) auch Verschiebungen hervorrufen. Diese Verschiebungen betragen aber nach Angabe dieses Verfassers nur 70 Å und Barnes konnte diese Feststellung nur machen, weil er mit großer Auflösung arbeitete. Es ginge jedoch über die Leistungsfähigkeit der hier benutzten Apparatur hinaus, wollte man diese Beobachtungen auf die vorliegenden Meßresultate übertragen. Aber es besteht doch die Möglichkeit, daß sich diese geringen Verschiebungen zu denen des Chlors hinzu addiert und so die vorgefundenen Verschiebungen verursacht haben.

Soweit bekannt, wurde Benzylchlorid bisher noch nicht untersucht. Die Figur zeigt das Absorptionsspektrum des Benzylchlorids für eine Schichtdicke von 1 mm. Da Benzylchlorid einen höchst stechenden, zu Tränen reizenden Geruch besitzt, mußte mit Schutzmaske gearbeitet werden.

Salicylsäure-methylester, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOCH_3\end{matrix}$.

Diese Substanz wurde bereits von W. W. Coblentz[2]) mit Quarzprisma untersucht. (Tabelle 2).

---

[1]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **35**, 1524, 1930.

[2]) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra. Washington 1905. S. 89.

Wie die Kurve des Verfassers zeigt, ist die 1,38 μ-Bande nicht besonders intensiv. Sie ist aber dennoch bedeutend stärker als die Einbuchtung in der Coblentzschen Kurve[1]).

Tabelle 2.

Coblentz Salicylsäuremethylester	Eichmann Salicylsäuremethylester	Smith und Boord[1]) Salicylsäureäthylester
0,84	—	
1,05	—	1,03
1,15	1,13	1,14
—	1,38	1,38
1,69	1,67	1,67
1,85	(1,889)	—
2,17	—	—
2,26	2,26	2,28
2,35	2,39	
2,5	2,48	
2,58	(2,54)	

Die beiden ersten Maxima waren in den Untersuchungen des Verfassers nicht intensiv genug, um sie eindeutig bestimmen zu können. Sie sind daher in der Tabelle nicht angeführt worden. Bei 1,38 μ gibt Coblentz keine Bande an, wohl zeigt seine Kurve an dieser Stelle eine kleine Einbuchtung. Bei 2,17 μ findet Coblentz eine Bande, während die Kurve des Verfassers nur einen Knick aufweist. Smith und Boord[2]) untersuchten Salicylsäureäthylester, das ist die nächst höhere Verbindung, die durch Einführen einer CH_3-Gruppe entsteht. Auch sie finden statt einer Bande bei 1,15 μ, wie W. Coblentz angibt, zwei Banden bei 1,14 und 1,38 μ. Ferner fehlt auch bei ihnen die 2,17 μ-Bande.

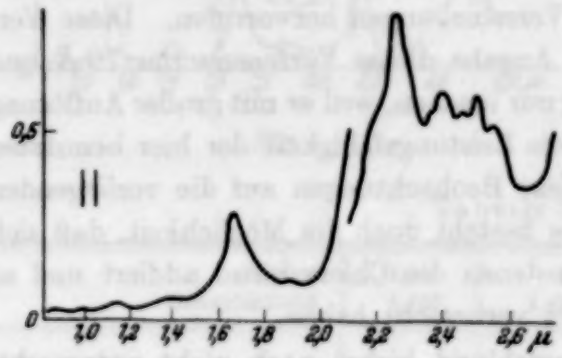


Fig. 2. Salicylsäuremethylester. Schichtdicke 1 mm, ab 2,1 μ 0,5 mm.

An dieser Stelle zeigt ihre Kurve nur einen ganz schwachen Knick, der schätzungsweise bei 2,19 μ liegt. Bei 2,26 μ zeigt die vorliegende Arbeit in Übereinstimmung mit Coblentz ein starkes Absorptionsmaximum. In diesem Gebiet ist die Kurve auf $^1/_2$ mm Schichtdicke umgerechnet worden. Nun folgen außer einigen kleinen, schwer festzulegenden Banden zwei weitere bei 2,39 und 2,48 μ.

[1]) W. W. Coblentz, ebenda S. 35, Fig. 6.
[2]) A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926.

Wie aus der chemischen Formel hervorgeht, enthält Salicylsäuremethylester u. a. eine OH-Gruppe. Aber eine dieser OH-Gruppe entsprechende Bande bei 1,55 μ fanden weder W. Coblentz noch der Verfasser. Diese Bande wurde auf Grund vielfacher Untersuchungen der Alkohole festgelegt. Bei diesen ist die OH-Gruppe an einen Alkylrest gebunden, während hier eine Bindung an einen Benzolring vorliegt. Dies mag wohl die Ursache für das Fehlen der OH-Bande sein.

Benzoesäureäthylester, $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$.

Das benzoesaure Äthyl wurde bereits von J. W. Ellis[1]) untersucht, der die Banden bei 1,91 und 1,95 μ der CO-Gruppe und die übrigen von ihm gefundenen der CH-Bindung zuschreibt. Die CO-Bande bei 1,91 μ konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Interessant ist ein Vergleich meiner Werte mit dem bereits von Smith und Boord[2]) untersuchten Methylbenzoat.

Tabelle 3.

Smith und Boord Methylbenzoat	Eichmann Äthylbenzoat	Ellis Äthylbenzoat
1,00	—	1,0
1,15	1,16	1,18
1,38	1,40	1,4
1,68	1,68	1,7
—	1,91	1,91
		1,95
—	2,15	2,18
2,31	2,297	2,3
2,4	2,457	
—	(2,56)	

Die Absorptionsbande bei 1,00 μ war zu schwach, um sie bestimmen zu können. Bei 1,91, 2,15 und 2,56 μ weist die Tabelle von Smith und Boord Lücken auf. Die Kurven dieser beiden Autoren zeigten bei 1,91 μ und 2,56 μ leichte Einbuchtungen. Im letzteren Falle hatten die Verfasser die Kurve geglättet und die Einbuchtung war nur an Hand der eingezeichneten Meßpunkte festzustellen.

In der hier vorliegenden Kurve zeigte sich die Bande bei 2,56 μ auch nur als schwacher Knick. Die 2,15 μ-Bande des Äthylbenzoats fehlt gänzlich in dem von Smith und Boord gemessenen Methylbenzoat.

[1]) J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1384, 1929.
[2]) A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926.

Daß durch Hinzutreten bzw. Ausscheiden von Kohlenwasserstoffgruppen Wachsen bzw. Abnahme der Intensität von Absorptionsbanden möglich ist, haben u. a. James Sappenfield[1]) und Smith und Boord[2]) in ihren Arbeiten angedeutet.

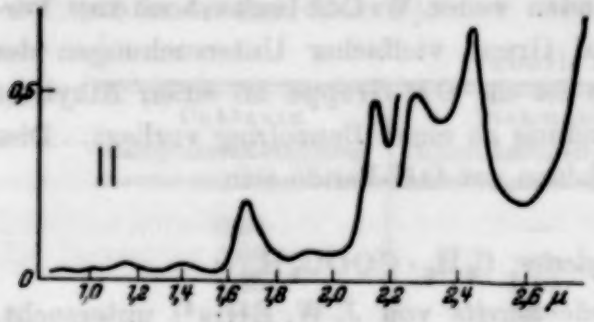


Fig. 3.
Benzoesäureäthylester. Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

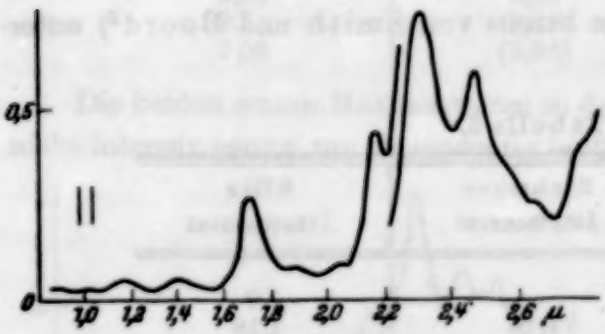


Fig. 4.
Anethol. Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

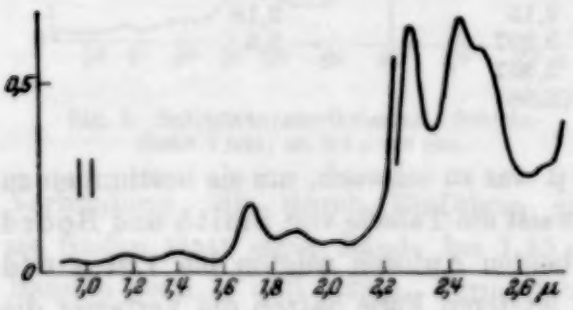
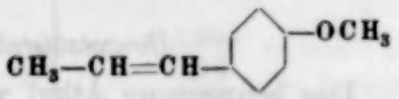


Fig. 5.
Paraldehyd. Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

Anethol,



Anethol ist bisher noch nicht untersucht worden. Ein Vergleich mit dem Benzolspektrum zeigt, daß die für den Benzolring typische Bande bei 2,167 μ unverändert bleibt. Die im Benzol noch als Knick vorhandene Absorptionsbande bei 2,28 μ tritt im Anethol nicht mehr auf. Die anderen Banden erleiden Verschiebungen, die durch die Beschwerung des Benzolrings hervorgerufen sein dürften. Jedoch nehmen diese Verschiebungen nach R. Bowling Barnes[3]) nur kleine Werte an.

Paraldehyd,

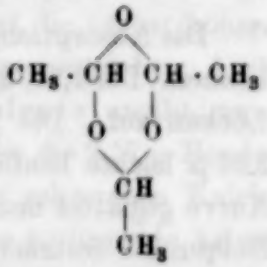


Tabelle 4.

Benzol . . .	1,14	1,42	1,68	—	2,167	(2,28)	(2,39)	2,46	2,54
Anethol . . .	1,17	1,40	1,71	(1,89)	2,166	—	2,315	2,46	—

[1]) James Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37, 1929.
[2]) A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926.
[3]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **35**, 1524, 1930.

Paraldehyd wurde bisher nur von Coblentz untersucht, dazu benutzte er ein Steinsalzprisma. Coblentz[1]) gibt aber im Gebiet 0,8 bis 2,6 μ keine Absorptionsbanden an. In der vorliegenden Arbeit wurden Banden bei: 1,15, 1,376, 1,714, 1,894 (2,042), 2,282, 2,43 und (2,49) μ gefunden.

l- und d-Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Man sollte annehmen, daß die Spektren der beiden Pinene keine Unterschiede zeigen, da l-Pinen das Spiegelbild des d-Pinens ist. So findet W. Coblentz[2]), der sie beide bis 15 μ untersuchte, daß die Durchlässigkeitsminima genau übereinstimmen. Auch A. Kastler[3]), der l- und d-Pinen im Ramaneffekt untersuchte, fand, daß die Streuspektren ununterscheidbar sind. Dagegen meint er, daß eher vielleicht noch ein Einfluß auf die Feinstruktur der Linien erwartet werden könnte. Nach den Messungen des Verfassers scheinen die beiden Pinene im kurzwelligen Ultrarot verschieden zu absorbieren (vgl. Tabelle 5).

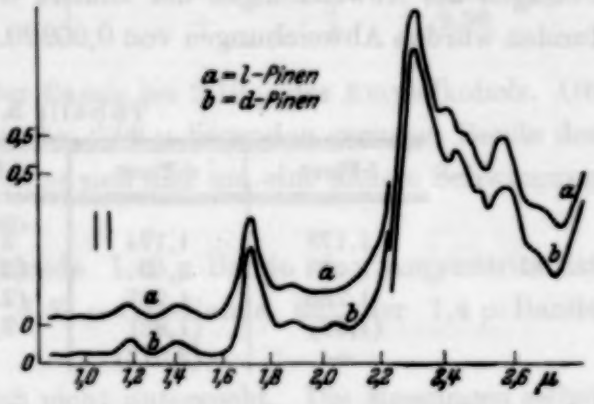


Fig. 6.
Kurve a ist um 0,1 nach oben verschoben.
Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

Die Tabelle zeigt bis auf drei Stellen gute Übereinstimmung der Absorptionsmaxima. Diese drei Stellen sind: 1. das Fehlen einer Absorptionsbande beim l-Pinen, 2. und 3. Verschiebungen bei 2,40 und 2,44 μ. Die beiden Störungen sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß diese Maxima als schwache Banden auftreten und daher schwer festzulegen sind. Allerdings

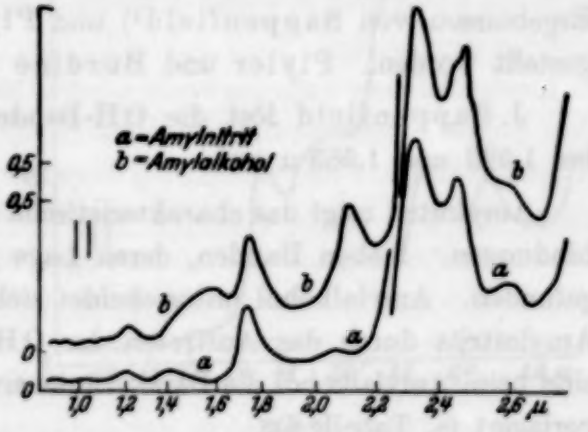


Fig. 7.
Kurve b ist um 0,1 nach oben verschoben.
Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra, Washington 1905 S. 91.
[2]) W. W. Coblentz, ebenda S. 93.
[3]) A. Kastler, K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt 1931, S. 243.

beträgt die Diskrepanz 500 Å. Die fehlende Bande wurde beim l-Pinen trotz mehrfacher Untersuchungen nicht gefunden. Wiederholte Messungen des d-Pinens aber erwiesen die Realität der überzähligen Bande. Ein Fehler in der Messung ist also ausgeschlossen auch schon durch die Tatsache, daß sich die Bande über sechs Meßpunkte hin erstreckt. Wenn nun ein Fehler tatsächlich vorhanden wäre, dann könnte er nur in der Beschaffenheit der benutzten Chemikalien liegen. Um Zweifel bezüglich der Reinheit der Substanzen zu beseitigen, wurden die Brechungsquotienten der beiden Pinene mittels des Refraktometers von Pulfrich nachgemessen, nachdem die Meßergebnisse vorlagen. Nach den Tabellen von Landolt-Börnstein betragen die Abweichungen der Indizes der beiden Pinene 0,00169. Gefunden wurden Abweichungen von 0,00220.

Tabelle 5.

l-Pinen	*d*-Pinen	*l*-Pinen	*d*-Pinen
1,178	1,174	2,318	2,318
1,403	1,40	(2,40)	2,45
1,725	1,727	(2,445)	(2,52)
(1,88)	(1,88)	2,573	2,572
—	(2,072)		

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$, *und Amylnitrit,* $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$.

Die für Amylalkohol (iso-) gefundenen Werte sind in Tabelle 6 mit den Ergebnissen von Sappenfield[1]) und Plyler und Burdine zusammengestellt worden. Plyler und Burdine untersuchten erst oberhalb 2 μ.

J. Sappenfield löst die OH-Bande des Alkohols in zwei Banden bei 1,528 und 1,585 μ auf.

Amylnitrit zeigt das charakteristische Spektrum der aliphatischen Verbindungen. Sieben Banden, deren Lage gut zu bestimmen war, wurden gefunden. Amylalkohol unterscheidet sich vom Absorptionsspektrum des Amylnitrits durch das Auftreten der OH-Bande bei 1,57 μ. Außerdem sind beim Amylalkohol die Banden intensiver und um geringfügige Beträge verlagert (s. Tabelle 6).

Diese Änderung des Spektrums dürfte auf den veränderten Bau des Moleküls zurückzuführen sein, denn am Amylrest hängt beim Isoamylalkohol an Stelle der schweren NO_2-Gruppe nur eine Hydroxylgruppe.

---

[1]) J. Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37, 1929.

Tabelle 6.

Amylnitrit	Amylalkohol		
Eichmann	Eichmann	Sappenfield	Plyler u. Burdine[1])
—	—	0,918	—
—	—	1,030	—
1,198	1,197	1,204	—
1,40	—	1,428	—
—	—	1,528	—
—	1,573	1,585	—
1,739	1,731	1,715	—
—	—	1,931	—
2,08	2,10	2,087	2,05
2,327	2,32	2,367	2,27
2,447	2,455	—	2,39
2,585	(2,58)	—	2,56

Auffällig ist das Verhalten der Bande bei 2,10 μ des Amylalkohols. Ob diese Bande durch Verstärken der bei 2,08 μ liegenden geringen Bande des Amylnitrits entstanden ist oder ob es sich hier um eine andere Schwingung handelt, muß dahingestellt bleiben.

Die beim Amylalkohol fehlende 1,40 μ-Bande des Amylnitrits ist wegen der Verschmelzung der 1,57 μ-OH-Bande mit der 1,4 μ-Bande nicht zu erhalten.

Amylnitrit wurde bisher noch nicht untersucht. Die Messungen selbst wurden erschwert durch die physiologischen Wirkungen des Amylnitrits. In größeren Mengen eingeatmet, erzeugt es nämlich eine große Blutfülle im Gehirn und längere Zeit eingeatmet, ruft es Übelkeit hervor.

Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$.

Propionsäure zeigt ab 2 μ eine hohe Undurchlässigkeit. Damit die Untersuchung bis 2,6 μ durchgeführt werden konnte, wurden durch Einlegen von Glasplatten in die Absorptionsgefäße dünne Schichten hergestellt. Die Kurve, die sich dann ergab, ist in der Figur 8 gestrichelt dargestellt worden. Die Propion-

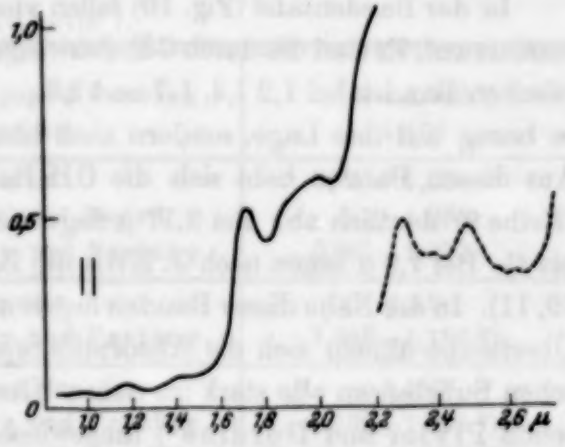


Fig. 8.
Propionsäure. Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 1/4 mm.

[1]) E. K. Plyler u. Th. Burdine, Phys. Rev. **35**, 605, 1930.

säure hat Absorptionsmaxima bei: 1,17, (1,40), 1,727, (1,98), (2,18), 2,297, (2,38) und 2,483 μ. Daß bei der Propionsäure die OH-Bande fehlt, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß hier nicht wie bei den Alkoholen eine reine Hydroxyl-, sondern eine Carboxylgruppe vorliegt und letztere nach Sappenfield[1]) die OH-Bande nicht zeigt.

Oxalsäurediäthylester.

Das oxalsaure Äthyl ist bedeutend durchlässiger als Propionsäure. Gefunden wurden Banden bei: 1,153, 1,371, 1,709, 1,918, 2,14, 2,289 und 2,415 μ. Darunter befand sich eine schwache Bande bei 2,14 μ. Eine schwierig zu bestimmende, schwache Bande oberhalb 2,6 μ wurde in dieser Aufstellung nicht mehr berücksichtigt. Aus der beigefügten Kurve (Fig. 9) sind die Intensitäten der einzelnen Banden genau zu erkennen. Die Bande bei 1,918 μ ist nach Ellis[2]) der C=O-Bindung zuzuschreiben.

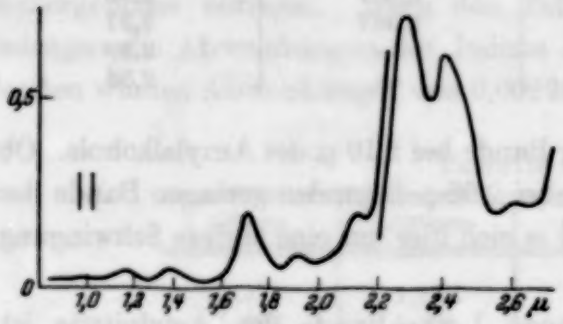


Fig. 9.
Oxalsäurediäthylester. Schichtdicke 1 mm, ab 2,2 μ 0,5 mm.

Bandentafel.

In der Bandentafel (Fig. 10) fallen vier durchgehende Strichgruppen besonders auf. Es sind die durch CH-Schwingungen hervorgerufenen charakteristischen Banden bei 1,2 1,4, 1,7 und 2,3 μ. Diese Banden stimmen nicht nur in bezug auf ihre Lage, sondern auch hinsichtlich ihrer Intensität überein. Aus diesen Banden hebt sich die OH-Bande des Amylalkohols bei 1,55 μ (Reihe 9) deutlich ab. Bei 2,17 μ liegt die Ringbande des Benzols (Reihe 1 bis 4). Bei 1,9 μ liegen nach J. Ellis die Banden der CO-Gruppe (Reihe 2, 3, 10, 11). In der Nähe dieser Banden liegen mitunter Banden anderer Gruppen. Überhaupt ähneln sich die Absorptionsspektren der verschiedenen organischen Substanzen alle stark im nahen Ultrarot. Auf diesen Umstand haben schon Plyler und Burdine[3]) hingewiesen. Diese beiden Forscher führen die Ursache dieser Ähnlichkeit auf die Lage der Grundschwingungen zurück. Im ferneren Ultrarot liegen nämlich die Grundschwingungen vieler organischer Substanzen sehr nahe beisammen. Die Oberschwingungen und Kom-

[1]) J. Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37, 1929.
[2]) J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1384, 1929.
[3]) E. K. Plyler u. Th. Burdine, Phys. Rev. **35**, 605, 1930.

binationsschwingungen dieser Verbindungen liegen daher im nahen Ultrarot erst recht beieinander, daher die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren organischer Verbindungen.

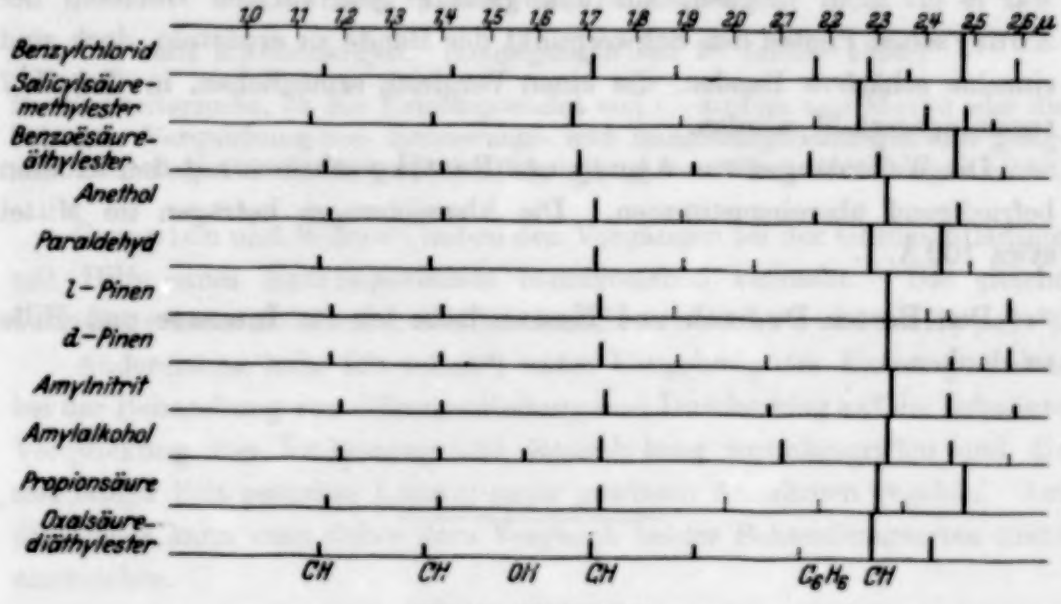


Fig. 10. Bandentafel.

Vergleich mit den Ergebnissen von Abney und Festing.

Die in der vorliegenden Arbeit angeführten organischen Flüssigkeiten sind mit Ausnahme der beiden Pinene von Abney und Festing[1]) auf

Tabelle 7.

Benzylchlorid	Abney und Festing	1,138—1,149 [2])
	Eichmann	1,156
Salicylsäuremethylester	Coblentz	0,84 1,05
	Smith und Boord	1,03
	Abney und Festing	0,861 1,037
Paraldehyd	Eichmann	1,15
	Abney und Festing	1,143—1,156 [2])
Oxalsäurediäthylester	Eichmann	1,153
	Abney und Festing	1,159—1,171 [2])
Isoamylalkohol	Sappenfield	0,918
	Abney und Festing	0,913—0,928 [2])
	Sappenfield	1,030
	Abney und Festing	1,020

[1]) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III 1905, S. 304; siehe auch W. Abney und E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, 887, 1881.

[2]) Grenzen des Bereiches größter Schwärzung.

photographischem Wege untersucht worden. Ein Vergleich dieser photographischen Ergebnisse mit den auf radiometrischem Wege gefundenen ist von Interesse. Da es sich vielfach um breite und schwache Banden handelt, war es oft nicht möglich, aus den großen, geschwärzten Gebieten der Abneyschen Photos den Schwerpunkt der Bande zu ermitteln, doch sind einzelne schärfere Banden, die einen Vergleich ermöglichen, in Tabelle 7 zusammengestellt worden.

Die Wellenlängen von Abney und Festing scheinen mit den anderen befriedigend übereinzustimmen. Die Abweichungen betragen im Mittel etwa 100 Å.

Den Herren Dreisch und Konen habe ich für Interesse und Hilfe zu danken.

Zur Theorie der Glimmentladung.

Von **W. Rogowski** in Aachen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1933.)

Es wird untersucht, ob das Extrempostulat von Compton und Morse oder die bekannte Verquickung von Ionisierungs- und Raumladegleichungen eine geeignete Grundlage für die theoretische Behandlung von Glimmentladungen bildet.

Compton und Morse[1]) haben den Vorgängen bei der Glimmentladung mit Hilfe eines Extrempostulats beizukommen versucht. Die gleiche Grundlage findet sich auch in den Arbeiten Steenbecks[2]) und v. Hippels[3]).

Andererseits habe ich selbst[4]) unter Umgehung des Extrempostulats bei der Behandlung von Glimmentladung und Durchschlag auf die bekannte Verquickung von Ionisierung und Raumladung zurückgegriffen und die seit langer Zeit gesuchte Lösung unter gewissen Annahmen gegeben. Auf die Dauer kann man daher dem Vergleich beider Behandlungsarten nicht ausweichen.

Bei näherem Zusehen fällt auf, daß Compton und Morse nicht ein einziges Extrempostulat, sondern zwei formuliert haben.

Extrempostulat 1. „Betrachte ein Gas, das den Strom i führt. Alsdann gibt es eine unendliche Mannigfaltigkeit von Potentialverteilungen, die diesen Strom ermöglichen. Aber unter all diesen Potentialverteilungen gibt es eine Verteilung, die als günstigste für den Durchgang des Stromes ausgezeichnet ist, so daß der Potentialabfall V bei dieser besonderen Verteilung für diesen Strom kleiner ist als bei einer anderen Verteilung. Diese günstigste Verteilung ist die tatsächliche, da sie den Durchgang des Stromes mit einem Minimum von Energievergeudung erlaubt. *Wir werden daher das Prinzip verwenden, daß die tatsächliche Potentialverteilung diejenige ist, die die günstigste für den Durchgang des Stromes darstellt, wobei die Einschränkungen berücksichtigt werden müssen, die durch die Poissonsche Gleichung auferlegt werden*“[5]).

Vom Extrempostulat I kommen Compton und Morse, wie sie angeben, durch Zuschnitt desselben auf den normalen Kathodenfall zum

---

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927.
[2]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; **72**, 505, 1931.
[3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **76**, 1, 1932.
[4]) W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **26**, 643, 1932; Naturwissenschaften **20**, 660, 1932.
[5]) K. T. Compton u. P. M. Morse, a. a. O. Freie Übersetzung.

Extrempostulat II. „Die günstigste Potentialverteilung ist diejenige, für welche ein Elektron, das die Kathode verläßt, ein Maximum der Ionisation hervorruft, wenn es den Dunkelraum durchfällt."

Diese Forderung erläutern sie noch näher durch die folgenden Gleichungen[1]):

$$\delta \int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x = 0, \tag{1}$$

$$\int_0^d E \, \mathrm{d}x = -V_n. \tag{2}$$

Es bedeutet x die Entfernung von der Kathode und d den Feldbereich beim normalen Kathodenfall. Als bekannt wird vorausgesetzt der normale Kathodenfall V_n und der Ionisierungskoeffizient der Elektronen α in Abhängigkeit von der Feldstärke E.

Es fällt auf, daß beide Postulate nicht gleichsinnig lauten. Postulat II kann keineswegs als Umkehrung von Postulat I aufgefaßt werden, denn Postulat I setzt den *Strom* (beim ebenen Problem somit die *Strömung*) als gegeben voraus und sucht die zugehörige *Spannung* als Minimum. Postulat II setzt umgekehrt die Spannung V_n als bekannt voraus und sucht nun nicht, wie man in Umkehrung zu I erwarten könnte, die Strömung, sondern die Zahl der ionisierenden Stöße eines Anfangselektrons $\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x$ durch eine Maximalvorschrift. Zwischen beiden Postulaten besteht daher eine Unstimmigkeit[2]).

Wie Steenbeck[3]) mehrfach betont, haben Compton und Morse eine Begründung ihrer Postulate nicht gegeben. Man beachte, daß bei Postulat II die wichtige Spannung des normalen Kathodenfalls eine von außen her, etwa durch den Versuch, ermittelte Größe sein muß, und daß die Zahl der ionisierenden Stöße eines von der Kathode ausgehenden Elektrons nur einen Teil der Ionisierungsvorgänge erfaßt und z. B. die Elektronenbefreiung an der Kathode unberücksichtigt läßt. Offensichtlich gebührt in einem Extrempostulat eher der Stromdichte (vgl. Postulat I) als der Größe $\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x$ (vgl. Postulat II) eine entscheidende Rolle. Bereits

[1]) Gleichung (3) und (4) der Arbeit von Compton und Morse.

[2]) Bei Postulat I wird die Beschränkung durch die Poissonsche Gleichung gefordert, bei Postulat II wird sie (a. a. O., S. 316) ausdrücklich aufgehoben, in der Annahme, daß Postulat II von selbst die Poissonsche Gleichung befriedigt.

[3]) M. Steenbeck, a. a. O.; vgl. auch Phys. ZS. **33**, 814, 1932.

aus diesen Gründen wird man das Extrempostulat II kaum als genügend tragfähige Grundlage einer Behandlung der Glimmentladung ansehen können.

Auch die Durchführung der Rechnung ist bei Compton und Morse nicht frei von Bedenken. Es wird daselbst zunächst, wenn an der Kathode n_0 Elektronen entspringen, die in der Entfernung x auf n Elektronen anwachsen, gefordert, es soll der Ausdruck[1])

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = \int_0^x \alpha \, \mathrm{d}x = \int_0^x c_1 e^{-\left(\frac{c_2}{E - \frac{E'}{2c_1}}\right)} \cdot \mathrm{d}x \qquad (3)$$

bei geeigneter Wahl der Feldstärkenverteilung (E als Funktion von x) einen Extremalwert erhalten.

c_1 und c_2 sind Konstanten, für die bekanntlich die Beziehungen gelten:
$c_1 = pN$ (p Druck, N Stoßzahl pro Zentimeter bei Einheit des Druckes),
$c_2 = pNV_0$ (V_0 = Ionisierungsspannung).

Das Glied mit dem Differentialquotienten E' im Exponenten von (3) stellt eine von Compton und Morse herrührende Korrektur dar, durch die bei inhomogenen Feldern zum Ausdruck gebracht werden soll, daß die Ionisierung an der Stelle x nicht von der Feldstärke E an dieser Stelle x, sondern von derjenigen Stelle abhängt, die um die Hälfte der freien Weglänge gegenüber x rückdatiert liegt.

Nun kann der Integrand in (3) nur zwischen dem Wert Null und dem Wert $c_1 = \alpha_{max}$ liegen. Man übersieht daher ohne weitere Rechnung, daß Extremalwerte des Integrals in (3) nur möglich sind für $E - \frac{E'}{2c_1} = 0$; ($\alpha = 0$) und für sehr große Feldstärken ($\alpha = \alpha_{max}$). Keinesfalls kann aber ein Extremalwert mit der von Compton und Morse angegebenen Funktion[2])

$$E = k \cdot c_1 V_L e^{-kc_1 x} \qquad (4)$$

verbunden sein, wenn über k, wie sie angeben, noch willkürlich verfügt werden soll. Die genauere Durchrechnung nach der Variationsrechnung bestätigt auch diese Überlegung. Die Euler-Lagrangesche Vorschrift

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \frac{\partial \Phi(E, E')}{\partial E} = \frac{\partial \Phi}{\partial E},$$

wo $\Phi(E, E')$ den Integranden in (3) bedeutet, führt, wie Compton und Morse richtig angeben, zu der Differentialgleichung zweiter Ordnung und zweiten Grades:

$$2EE' - \frac{c_2}{2} \cdot E' + \frac{c_2}{4c_1} E'' - \frac{EE''}{2c_1} + \frac{E'E''}{4c_1^2} - c_1 E^2 - \frac{3E''^2}{4c_1} = 0. \qquad (5)$$

[1]) Gleichung (7) bei Compton und Morse.
[2]) Gleichung (10) bei Compton und Morse.

Diese ist tatsächlich durch einen Ansatz von der Form

$$E = A e^{\lambda x} \tag{6}$$

zu befriedigen. Aber im Gegensatz zu Compton und Morse kann λ nicht willkürlich gewählt werden, sondern bei Einsetzen in (5) verschwinden die Glieder sowohl mit $e^{2\lambda x}$ als auch mit $e^{\lambda x}$ nur dann, wenn

$$\lambda = 2 c_1$$

oder in der Compton- und Morseschen Schreibweise

$$k = -2 \tag{7}$$

gewählt wird. Indem Compton und Morse in ihrer späteren Rechnung entgegen dieser Bestimmung k in gänzlich anderer Weise wählen[1]), verstoßen sie gegen die Forderung ihrer Variationsrechnung.

Setzt man den mit (5) verträglichen Wert $k = -2$ ein, so erhält man für den Nenner im Exponenten der Gleichung (3)

$$E - \frac{E'}{2c_1} = 0. \tag{8}$$

Mit diesem Ergebnis wird $\alpha = 0$, und es verschwindet die rechte Seite von (3), d. h. wir kommen auf den bereits oben ohne weitere Rechnung erkannten *Minimal*wert des Integrals (3) zurück.

Übrigens ist das Ergebnis (6), (7), (8) zwar formelmäßig richtig, enthält aber die sonderbare Behauptung, daß ein Feld [vgl. (6)] vorhanden sein kann, daß aber zu diesem Feld die Ionisierung [vgl. (8)] verschwinden soll. Dieses paradoxe Resultat liegt an der von Compton und Morse angegebenen Korrektur des Ionisierungskoeffizienten (vgl. oben). Diese Korrektur hat zwar bei genügend langsam veränderlichen Feldern ihre Berechtigung. Wenn aber der Anstieg des Feldes, wie er aus (6) und (7) folgt, außerordentlich stark wird, trifft sie physikalisch nicht mehr zu und führt, wie wir gesehen haben, zu physikalisch abzulehnenden Ausnahmefällen.

Offensichtlich muß man die Nebenbedingung (2) sofort in die Extremalbedingung (1) einführen. Dies geht ohne weiteres, wenn wir nicht das Potential V als Funktion von x suchen, sondern umgekehrt x als Funktion des Potentials V. Setzen wir

$$x = G(V), \tag{9}$$

so wird die Feldstärke

$$E = -\frac{1}{G'(V)}. \tag{10}$$

[1]) Vgl. Gleichung (16), a. a. O. Es wird daselbst angenähert $k = V_0/0{,}48\, V_n$ somit als positiv und als sehr klein angegeben.

Indem wir einfach schreiben

$$\alpha = c_1 e^{-\frac{c_2}{E}}, \tag{11}$$

folgt

$$\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x = \int_0^{V_n} c_1 e^{c_2 G'(V)} \cdot G'(V) \, \mathrm{d}V. \tag{12}$$

In Fig. 1 bedeutet $x = G(V)$ irgend einen Weg, der den Nullpunkt 0 mit einem Punkt, etwa B, der gestrichelten Parallelen zur Ordinatenachse verbindet. Der Feldbereich d wird durch den Abstand HB dargestellt, der beliebig gewählt werden kann. Wir halten bei der Variation von (12) den Abstand (z. B. HB) zunächst konstant. Dies bedeutet, daß bei der Variation alle Funktionen $G(V)$ durch 0 und B gehen sollen. Die Euler-Langrangesche Bedingung liefert:

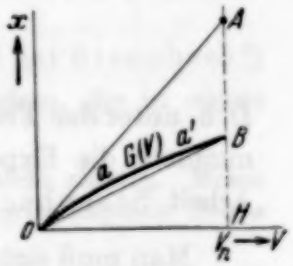


Fig. 1.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V} \frac{\partial \{c_1 e^{c_2 G'(V)} \cdot G'(V)\}}{\partial G'(V)} = 0.$$

Sie wird erfüllt durch die Forderung $G'(V) = \text{const}$. Die gerade Linie $0B$ Fig. 1 (also ein konstantes Feld E) macht somit das Integral (12) zu einem Extremalwert. Alle zur Geraden $0B$ „benachbarten" Kurvenläufe der Form $0aa'B$ (Fig. 1), die zwar dieselbe Spannung V_n und denselben Feldbereich HB ergeben, bei denen aber die Feldstärke um einen mittleren Wert schwankt (konstante Spannung, konstanter Feldbereich, kleine Feldverzerrungen), führen somit zu kleineren oder größeren Werten von $\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x$, je nachdem der Extremalwert ein Maximum oder Minimum ist. Ich habe derartige Betrachtungen bereits früher durchgeführt [1]), und zwar ergibt sich ein Maximum von $\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x$, wenn bei der Ionisierungskurve ($\alpha - E$) die Krümmung negativ ist [2]), es ergibt sich ein Minimum, wenn diese Krümmung positiv ist.

Wir vergleichen nun noch die Werte von $\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x$ für die Gesamtschar der in Fig. 1 von 0 aus möglichen Geraden (stufenförmige Feldverzerrung bei konstanter Spannung, Feldbereich d veränderlich). Dann wird das Integral (12) für jeden Wert des Neigungswinkels (vgl. $0A$ und $0B$ Fig. 1) andere Werte annehmen.

---

[1]) W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **25**, 552, 1931.

[2]) In Fig. 4 ist umgekehrt die ($E - \alpha$)-Kurve aufgetragen.

Man beachte, daß der Integrand lediglich eine Funktion von $G'(V)$ ist und bei der Verfügung

$$G'(V) = -\frac{1}{c_2}, \tag{13}$$

$$E = c_2 \tag{14}$$

ein Maximum hat.

Hierzu gehört der Maximalwert des Integrals (12) von

$$\frac{c_1}{c_2} e^{-1} \cdot V_n. \tag{15}$$

D. h. unter den Forderungen (1) und (2) ergibt sich als günstigste Feldstärke nunmehr die Exponentialfeldstärke c_2. Hiermit haben wir ein durch die Arbeit Steenbecks[1]) bekanntes Resultat gewonnen.

Man muß sich fragen, woher es kommt, daß die endgültigen Ergebnisse von Compton und Morse, trotzdem ihre Rechnung nicht durch ihren eigenen Variationsansatz gestützt wird, zu Werten der Stromdichte und der Fallraumdicke führen, die immerhin als befriedigend gelten müssen. Die gleiche Frage wird man sich bei der Arbeit v. Hippels[2]) vorlegen müssen, die den Ansatz von Compton und Morse [vgl. Ausdruck (4) vorliegender Mitteilung] übernommen hat. Man betrachte dazu am besten den Ansatz (4), $E = k \cdot c_1 V_L e^{-k c_1 x}$, losgelöst von dem Versuch seiner Begründung durch die Variationsrechnung. Er beschreibt alsdann mit *veränderlichem Wert k* eine Reihe von Feldformen, deren Bereiche sich mit wachsendem Werte k immer mehr zusammenziehen. Da Compton und Morse (und auch v. Hippel) durch eine willkürliche Vorschrift[3]) den Schweif der e-Funktion [Ansatz (4)] abschneiden, so betrachten sie angenähert geradlinig abfallende Felder der Form $E = E_{max}(1 - k c_1 x)$. Sie suchen nun durch Einsetzen in (1) diejenige Feldform heraus, die ein Maximum von $\int_0^d \alpha \, dx$ ergibt.

---

[1]) H. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929.

[2]) A. v. Hippel, a. a. O., Gleichung (9).

[3]) $d/dx \{\ln (n_x/n_0)\} = c_1/10$; vgl. Compton u. Morse, a. a. O., S. 311; A. v. Hippel, a. a. O., Gleichung (6). Ich habe früher darauf hingewiesen, daß die Formulierung (1) den Einfluß des Kathodenmaterials vermissen läßt. Herr v. Hippel hält diesen Einwand für unzutreffend (ZS. f. Phys. **76**, 6, 1932), weil der vermißte Einfluß in der Gleichgewichtsbedingung zum Ausdruck käme. Compton und Morse haben aber von dieser Bedingung keinen Gebrauch gemacht. Herr v. Hippel schreibt mir (a. a. O.) eine Erweiterung des Postulates II durch Einbeziehung der positiven Ionisierung zu und meint, dies sei im Rahmen

Es ist dies also im großen und ganzen die obige oder die Steenbecksche Betrachtung, nun nicht mit konstantem, sondern mit fast geradlinig abfallendem Feld. Da V_n aus *den Versuchen entnommen* wird, da weiter das ungefähr geradlinig abfallende Feld einigermaßen den tatsächlichen Verhältnissen entspricht und da überdies beim normalen Kathodenfall das durchschnittliche Feld zwar nicht genau gleich c_2 ist, sondern etwa doppelt so hoch liegt, also c_2 als benachbart angesehen werden kann[1]), wird auf dieser Grundlage immer noch ein Ergebnis erhalten, das sich nicht weit von der Wirklichkeit entfernt.

Wir kommen nun zum Extrempostulat I. Mit Recht hat Steenbeck[2]) dasselbe mit der bekannten Extremalbedingung verglichen, die in einem

---

des allgemeinen Extremalprinzips nichts Neues. Das ist nicht richtig. Meine Mitteilung (Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931) betrachtet als grundlegende Größe

$$\int_0^L \alpha \, dx$$

den Ionisierungsanstieg $\mu = \gamma\,(e^{0} \quad -1)$ und sucht *nicht das Maximum dieser Größe, sondern diejenigen Fälle bei denen der Wert 1 erreicht wird.* Nur beim normalen Kathodenfall fällt das Maximum von μ mit dem Werte 1 zusammen. Auf dieser Grundlage hatte ich auch die Beziehung abgeleitet, daß (stufenförmiges Feld vorausgesetzt) Feldbereiche und Spannungen beim Nahdurchschlag und bei der Glimmentladung identisch sein müßten. Herr v. Hippel bezeichnet dieses Ergebnis als „wohlbekannt" unter Hinweis auf Dällenbach (Phys. ZS. **26**, 483, 1923). Es scheint zweckmäßig zu sein, hier hinzuzufügen, daß Dällenbach die Grundlage seiner Ausführungen (die auf dem angeblichen experimentellen Ergebnis beruht, daß eine Glimmentladung mit kleineren Stromdichten als der normalen bei höheren Spannungen, als dem normalen Kathodenfall entspricht, existieren kann) selbst als nicht gesichert betrachtet und daß Bär (Handb. d. Phys., Geiger u. Scheel, XIV, S. 216) den Gegensatz zu allen übrigen Beobachtern feststellt und weitere Versuche für nötig hält, bevor man zu den Dällenbachschen Ergebnissen Stellung nehmen könne. Soweit ich sehe, findet sich eine solche Stellungnahme auch bei keinem anderen Autor.

Übrigens ist die Voraussetzung von Stufenfeldern durch genauere Integration der Gleichung (16) in der späteren Arbeit (Arch. f. Elektrot. **26**, 543, 1933) abgestreift worden.

Bei all diesen Betrachtungen ist bei formelmäßiger Darstellung für den Ionisierungskoeffizienten α der Ausdruck (11) benutzt worden. Herr v. Hippel bezeichnet diesen für große Feldstärken als unzutreffend. Das ist richtig. Nur hat Herr v. Hippel offensichtlich übersehen, daß ich selbst auf das Absinken von α bei hohen Feldstärken (Arch. Elektrotechn. **25**, 576, 1932, Fußnote) hingewiesen habe. Trotzdem halte ich es für zweckmäßig, wenn zunächst geprüft wird, auf welche Folgerungen dieser einfache Exponentialansatz führt.

[1]) Vgl. W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **25**, 569ff., 1931; M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **72**, 509, 1931.

[2]) M. Steenbeck, Phys. ZS. **33**, 814, 1932.

stromdurchflossenen Leiter (Elektrolyten) bei vorgegebenem Gesamtstrom durch die Elektroden die Verteilung der Stromlinien so fordert, daß die verlorengehende Energie ein Minimum wird[1]). Aber es bestehen doch auch wesentliche Unterschiede. Die Überführung der elektrolytischen Strömung, der nur die Bedingung div $i = 0$ auferlegt wird, kann dann auf unendlich viele Arten erfolgen, wenn das zugehörige elektrische Feld im allgemeinen aus der Überlagerung eines Quellen- und eines Wirbelfeldes besteht. Und nun besagt die bekannte Extremalbedingung, daß die insgesamte vernichtete Energie gerade in demjenigen besonderen Falle ein Minimum wird, wenn der Wirbelanteil des Feldes verschwindet. Bei Zutreffen der bekannten Extremalbedingung ist das elektrische Feld alsdann ein reines Quellenfeld und läßt sich von einem Potential ableiten.

Das Compton- und Morsesche Extrempostulat I spricht aber von vornherein nur von Potentialen und Potentialverteilung. Es setzt also von vornherein den Wirbelanteil des elektrischen Feldes gleich Null und will offenbar auch in denjenigen Fällen, in denen der bekannten Extremalbedingung durch Verschwinden des Wirbelanteils des elektrischen Feldes bereits Genüge getan ist, noch eine weitere Minimalbedingung aufstellen. Wir fassen, um hierüber ins Klare zu kommen, nur das ebene Problem ins Auge und denken den Abstand L zwischen Kathode und Anode als fest gegeben. Ebenso setzen wir in Übereinstimmung mit dem Extrempostulat I die Stromdichte als bekannt voraus. Wir fragen, ob die Behauptung von Compton und Morse zu Recht besteht, daß mit diesen Voraussetzungen noch unendlich viele Potentialverteilungen verträglich sind. Diese Vielheit existiert bestimmt nicht, wenn bei vorgegebenem Abstand L Kathode—Anode, bei Berücksichtigung von Ionisierungs-, Beweglichkeits- und Raumladegleichungen vorausgesetzt wird, daß die Raumladung allein durch die bewegten Ladungen hervorgerufen wird.

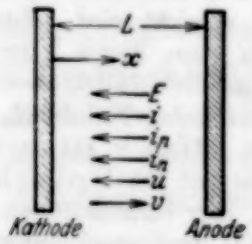


Fig. 2.

Zum Beweis messen wir Feldstärke, Strömungen und Geschwindigkeiten in der durch Fig. 2 angezeigten Weise. Es möge bedeuten: bei den positiven Ionen p die Trägerdichte, i_p den Stromanteil, u die Geschwindigkeit. Entsprechende Bezeichnungen bei den Elektronen sind n, i_n, v. ε sei

[1]) Vgl. Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, I, S. 168ff., wo das verwandte elektrostatische Problem ausführlich behandelt ist.

die Elementarladung. Dann bestehen beim elektrostatischen Maßsystem die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} && i = i_p + i_n = \varepsilon\,(p\,u + n\,v),\\ &\text{b)} && \frac{\mathrm{d}\,i}{\mathrm{d}\,x} = 0,\\ &\text{c)} && \frac{\mathrm{d}\,i_n}{\mathrm{d}\,x} = \alpha\,i_n,\\ &\text{d)} && \frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\,x} = -\,4\,\pi\,\varepsilon\,(p - n),\\ &\text{e)} && u = k\,\sqrt{E},\\ &\text{f)} && v = l\,\sqrt{E}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

(k, l „Beweglichkeiten").

Bei gemeinsamer Geltung führt dieses Bündel auf die Differentialgleichung zweiter Ordnung[1]):

$$\frac{d}{\mathrm{d}\,x}\left(\sqrt{E}\,\frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\,x}\right) - \alpha\,\sqrt{E}\cdot\frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\,x} - 4\,\pi\,i\,\frac{\alpha}{k} = 0. \tag{17}$$

Hiernach hat der allgemeine Ansatz für die Feldstärke zu lauten:

$$E = f\,(x, a, b, i), \tag{18}$$

wo a und b Integrationskonstanten sind, die, wie wir zeigen, dadurch bestimmt sind, daß bei $x = L$ die Anode, bei $x = 0$ die Kathode liegen soll.

Es muß gefordert werden, daß der Stromanteil der Elektronen an der Anode i_{n_A} ($x = L$) gleich der Gesamtströmung i wird. Dies ergibt:

$$i_{n_A} = i = \varepsilon\,n\,l\,\sqrt{E_A} = \varepsilon\,n\,l\,\sqrt{f\,(L, a, b, i)}. \tag{19a}$$

Nun ist weiter an der Anode $p = 0$, und somit folgt aus (16 d) die negative Trägerdichte an der Anode zu

$$n = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon}\left(\frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\,x}\right)_A = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon}\,f'\,(L, a, b, i),$$

wozu gehört:

$$i = \frac{l}{4\,\pi}\cdot f'\,(L, a, b, i)\,\sqrt{f\,(L, a, b, i)}. \tag{19b}$$

---

[1]) Vgl. W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **26**, 649, 1932; ferner W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 194, 1930. Vernachlässigt ist $1/l$ gegen $1/k$.

Wenn sich die Kathode (Index K) gerade an der Stelle $x = 0$ befinden soll, so muß sein:

$$E_K = f(0, a, b, i). \tag{20}$$

Nun folgt aus (16a, d, e, f):

$$p_K = \frac{\dfrac{i}{\varepsilon \sqrt{f(0, a, b, i)}} - \dfrac{l}{4\pi} f'(0, a, b, i)}{\varepsilon (k + l)}, \tag{21,}$$

$$n_K = \frac{\dfrac{i}{\varepsilon \sqrt{f(0, a, b, i)}} + \dfrac{k}{4\pi} f'(0, a, b, i)}{\varepsilon (k + l)} \tag{22}$$

und

$$\frac{i_{n_K}}{i_{p_K}} = \frac{l}{k} \cdot \frac{n_K}{p_K} = \gamma, \tag{23}$$

wo γ den Oberflächenionisierungskoeffizienten der positiven Ionen an der Kathode bedeutet, der seinerseits wieder als eine Funktion der Kathodenfeldstärke E_K angesehen werden kann und als bekannt vorausgesetzt werden muß:

$$\gamma = \chi(E_K). \tag{24}$$

Somit folgt die zweite Beziehung zur Bestimmung der Integrationskonstanten:

$$\chi(f(0, a, b, i)) = \frac{l}{k} \cdot \frac{\dfrac{i}{\varepsilon \sqrt{f(0, a, b, i)}} + \dfrac{k}{4\pi} f'(0, a, b, i)}{\dfrac{i}{\varepsilon \sqrt{f(0, a, b, i)}} - \dfrac{l}{4\pi} f'(0, a, b, i)}. \tag{25}$$

Ist die Stromdichte i und der Abstand L Kathode—Anode vorgegeben, so sind die Konstanten a und b in dem Ausdruck (18) durch die Gleichungen (19) und (25) grundsätzlich bestimmbar[1]). Eine Vielheit von Potentialverteilungen, wie Compton und Morse sie annehmen, besteht daher bei vorgegebener Stromdichte nicht mehr.

Es bleibt daher nur noch die Frage zu untersuchen, ob wir vielleicht aus den Bestimmungsstücken (16) einen wesentlichen Teil, etwa die der Raumladung auferlegte Forderung, zunächst unberücksichtigt lassen können. Es ist selbstverständlich, daß alsdann mit dem Rest der Gleichung (16) [also (16a, b, c, e, f)] nunmehr eine unendliche Mannigfaltigkeit von Potentialverteilungen verträglich wird. Es wird zu untersuchen sein, durch welche Eigenschaften die so erhaltenen Potentialverteilungen ausgezeichnet sind

[1]) Die Integration der Gleichung (17) vollzieht sich zweckmäßig auf einem anderen als dem hier geschilderten Wege. Vgl. W. Rogowski, a. a. O.

und ob wir vielleicht wenigstens unter diesen Umständen auf das Compton und Morsesche Extrempostulat zurückkommen.

Wenn die Stromdichte i als gegeben angesehen wird, so ist, wegen der Forderung $\operatorname{div} i = 0$, ihre zeichnerische Darstellung eine Gerade (AB, Fig. 3). In Fig. 3 ist $i_{n_K} = 0\,C$; $i_{p_K} = CA$.

Der Anteil i_n der Elektronen an der Stromdichte wächst nun infolge Ionisierung von i_{n_K} an der Kathode auf den Wert i an der Anode (Kurve CDB). Wenn wir, zunächst wenigstens, die Raumladegleichung außer acht lassen, ist die Kurve CDB so gut wie ganz willkürlich. Es liegt nur der Punkt C und der Punkt B fest. Allerdings ist mit $0\,C = i_{n_K}$ auch die Tangente bei C festgelegt. Denn mit i_{n_K} ist gegeben $i_{p_K} = i - i_{n_K}$, das Verhältnis $i_{n_K}/i_{p_K} = \gamma$, die Kathodenfeldstärke E_K und der Ionisierungskoeffizient α_K. Unmittelbar an der Kathode besteht aber nach der Ionisierungsgleichung die Beziehung

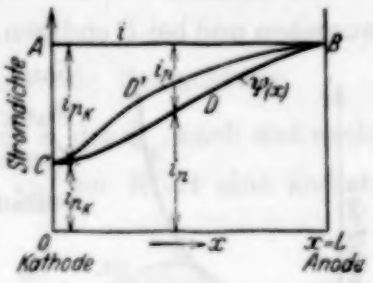


Fig. 3.

$$\left(\frac{\mathrm{d}\, i_n}{\mathrm{d}\, x}\right)_K = (\alpha\, i_n)_K,$$

und diese legt die Tangente bei C fest.

Im übrigen aber können wir die Kurve CDB, die i_n als Funktion von x darstellt, willkürlich vorgeben. $CD'B$ wäre z. B. eine zweite derartige Funktion.

Wir bezeichnen die durch den Kurvenzug CDB gegebene Funktion i_n mit $\psi(x)$

$$i_n = \psi(x). \tag{26}$$

Zu jeder Wahl von $\psi(x)$ gehört eine bestimmte Verteilung der Ionisierungsfunktion α der Elektronen. Denn nach der Ionisierungsgleichung (16c) gilt

$$\frac{\mathrm{d} \ln (i_n)}{\mathrm{d}\, x} = \alpha. \tag{27}$$

Somit

$$\alpha = \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}. \tag{28}$$

Bei allen Funktionen $\psi(x)$, die bei C beginnen und bei B endigen, ist

$$\ln \frac{i}{i_{n_K}} = \int_0^L \alpha\, \mathrm{d}\, x; \qquad \frac{i}{i_{n_K}} = e^{\int_0^L \alpha\, \mathrm{d}\, x}. \tag{29}$$

Hieraus folgt, da $\frac{i}{i_{n_K}} = \frac{1+\gamma}{\gamma}$,

$$\gamma\,(e^{\int_0^L \alpha\,\mathrm{d}\,x} - 1) = 1. \tag{30}$$

Letztere Gleichung besagt aber, daß ein Kathodenelektron über die Erzeugung positiver Ionen und deren Oberflächenionisierung an der Kathode wieder ein Elektron auslöst, d. h. alle unsere Verteilungen $\psi(x)$, die von C ausgehen und bei B endigen, erfüllen sämtlich die Gleichgewichtsbedingung[1]).

Fig. 4.

Nun ist andererseits die Feldstärke E wieder eine Funktion von α. Wir schreiben $E = F(\alpha)$, wo die Zusammengehörigkeit von E und α aus Fig. 4 in bekannter Weise hervorgeht.

$$E = F\left(\frac{\psi'_{(x)}}{\psi_{(x)}}\right). \tag{31}$$

Schließlich ergibt sich die Spannung Kathode—Anode zu

$$U = \int_0^L F\left(\frac{\psi'_{(x)}}{\psi_{(x)}}\right)\mathrm{d}\,x. \tag{32}$$

Mit einer bestimmten Verfügung über $\psi(x)$ ist somit α, die Feldstärke F und schließlich die Spannung U gegeben.

Wir fragen, ob bei besonderer Wahl der Funktion $\psi(x)$ die Spannung U einen Extremalwert hat. Die Euler-Lagrangesche Vorschrift für diese Variationsaufgabe ergibt die Forderung:

$$\frac{d}{\mathrm{d}\,x}\left(\frac{\partial F}{\partial \psi'_{(x)}}\right) - \frac{\partial F}{\partial \psi_{(x)}} = 0. \tag{33}$$

Führt man die Differentiation aus, so erhält man:

$$\frac{1}{\psi(x)}\,F''\,\frac{d}{\mathrm{d}\,x}\left(\frac{\psi'_{(x)}}{\psi_{(x)}}\right) = 0, \tag{34}$$

wo F'' den zweiten Differentialquotienten der Funktion F nach der Veränderlichen $\alpha = \frac{\psi'_{(x)}}{\psi_{(x)}}$ bedeutet.

Wir erfüllen (34) einfach durch die Forderung:

$$\frac{\psi'_{(x)}}{\psi_{(x)}} = \text{const.}$$

[1]) Vgl. R. Seeliger, Gasentladungen; W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **25**, 551, 1931; **26**, 643, 1932.

Es folgt

$$\psi_{(x)} = A \cdot e^{\text{const}\, x} \tag{35}$$

oder mit den Nebenbedingungen $x = 0$, $i_n = i_{n_K}$; $x = L$, $i_n = i$;

$$A = i_{n_K}; \quad \text{const} = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{i}{i_{n_K}} \right). \tag{36}$$

Die Rechnung sagt somit, es gibt in der Tat Extremalwerte der Spannung, und sie sind dann vorhanden, wenn ein konstanter Wert α und ein konstantes elektrisches Feld E vorliegen.

Wir erweitern dies Ergebnis noch durch folgende Betrachtung.

In Fig. 5 entspreche EF dem konstanten Wert α, der i_{n_K} nach und nach in den Wert i überführt. Für denselben Wert i_{n_K} sei EGH eine andere Verteilung von α, die ebenfalls die gleiche Überführung ergeben soll. Entspricht EF einer Funktion $\psi_1(x)$, so entspricht EGH einer zweiten Funktion $\psi_2(x)$, die in Fig. 3 ebenfalls durch die Punkte C und B gehen würde. Die Bedingung der Stationarität verlangt, daß das Integral $\int_0^L \alpha \, \mathrm{d}\, x$ für beide Linienzüge EF und

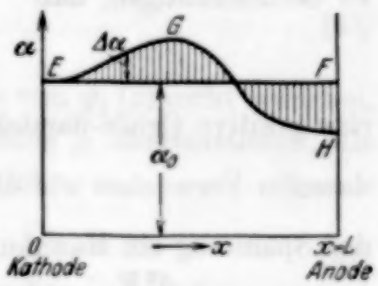


Fig. 5.

EGH denselben Wert hat. D. h. es müssen sich die schraffierten Flächenteile zu Null ergänzen. Bezeichnen wir die Abweichungen der Kurve EGH von EF mit $\Delta\alpha$, so muß sein

$$\int_0^L \Delta\alpha \, \mathrm{d}\, x = 0. \tag{37}$$

Es sei $0E$ gleich α_0 und es gehöre hierzu die Feldstärke E_0. Dann ist für die Punkte der Kurve EGH

$$E = E_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\, F}{\mathrm{d}\, \alpha} \right)_{\alpha = \alpha_0} \cdot \Delta\alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\, \alpha^2} \right)_{\alpha = \alpha_0} (\Delta\alpha)^2 \ldots . \tag{38}$$

Man findet weiter:

$$U = \int_0^L E \, \mathrm{d}\, x = U_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\, F}{\mathrm{d}\, \alpha} \right)_{\alpha = \alpha_0} \int_0^L \Delta\alpha \, \mathrm{d}\, x + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\, \alpha^2} \right)_{\alpha = \alpha_0} \cdot \int_0^L (\Delta\alpha)^2 \, \mathrm{d}\, x, \tag{39}$$

wo

$$U_0 = \int_0^L E_0 \, \mathrm{d}\, x$$

die Spannung ist, die zum konstanten Werte E_0 gehört. Das Integral $\int_0^L \Delta\alpha\, dx$ verschwindet, wie eben nachgewiesen, wegen der Gleichgewichtsbedingung.

Es ist somit die Änderung der Spannung

$$U - U_0 = \Delta U = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\alpha^2}\right)_{a=a_0} \int_0^L (\Delta\alpha)^2\, \mathrm{d}x. \tag{40}$$

Sind die Werte $\Delta\alpha$ sehr klein, so daß EGH ein zu EF benachbarter Kurvenzug ist und wir $(\Delta\alpha)^2$ vernachlässigen können, so verschwindet ΔU. Hierin drückt sich die Extremaleigenschaft der zu α_0 gehörigen Funktion $\psi_1(x)$ aus, wie schon durch Variationsrechnung gefunden wurde.

Sind die Werte $(\Delta\alpha)^2$ nicht unendlich klein, sondern nur klein, so ist, zu berücksichtigen, daß

$$\int_0^L (\Delta\alpha)^2\, \mathrm{d}x$$

eine positive Größe darstellt. Somit hat die Änderung der Spannung ΔU dasselbe Vorzeichen wie die Funktion $\left(\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\alpha^2}\right)_{a=a_0}$. Ob der Extremalwert der Spannung ein Maximum oder Minimum darstellt, hängt von dem Vorzeichen von $\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\alpha^2}$, also von der Krümmung der Ionisierungskurve ab. Nun ist diese Krümmung (zweiter Differentialquotient) für kleine Feldstärken negativ (vgl. Fig. 4). Bei kleinen Feldstärken ist daher die Spannung, die zum konstanten Feldgebiet gehört, ein Maximalwert. Kleine Änderungen in der α-Kurve Fig. 5 ergeben kleinere Spannungen, die die Überführung von i_{n_K} auf i vornehmen. Bei großen Feldstärken ist (vgl. Fig. 4) $\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\alpha^2}$ positiv. Hier ist die Spannung, die zum konstanten Feld gehört, ein Minimum. Ein verwandtes Ergebnis ist von mir bereits früher gefunden worden[1]).

Man gehe wieder aus vom konstanten Feld E_0 und der zugehörigen Spannung U_0. Man verzerre nun das Feld so, daß die Spannung *denselben* Wert behält und frage nach der Änderung von $\int_0^L \alpha\, dx$. Dies ist die Umkehrung der vorigen Betrachtungen, bei denen wir $\int_0^L \alpha\, dx$ konstant hielten und nach der Änderung der Spannung fragten. Es ergeben sich dann für gleichbleibende

[1]) W. Rogowski, Arch. Elektrotechn. **25**, 552, 1931.

Spannungen für die Änderungen von $\int_0^L \alpha \, dx$ ganz die entsprechenden Aussagen, die vorhin von der Änderung von U bei konstantem Wert von $\int_0^L \alpha \, dx$ gefunden wurden. Auch hier spricht die Krümmung der Ionisierungskurve eine entscheidende Rolle.

Wir haben bisher die Raumladungen nicht besonders berücksichtigt. Dies müssen wir jetzt nachholen. Ist eine Funktion $\psi(x)$ vorgegeben, so finden wir α durch (28) und die Feldstärke durch (31).

Hiermit ist aber auch die Raumladung mitbestimmt. Sie berechnet sich, wenn wir, wie festgesetzt, die Feldstärke positiv in Richtung Anode—Kathode zählen, nach der Vorschrift:

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}. \tag{41}$$

Man darf nun allerdings bei willkürlicher Vorgabe von $\psi_1(x)$ nicht erwarten, daß diese Raumladung mit derjenigen Raumladung ϱ' übereinstimmt, die aus den Strömungen i_p und i_n aus (16a, e, f) folgt:

$$\varrho' = \varepsilon(p - n) = \varepsilon\left(\frac{i_p}{u} - \frac{i_n}{v}\right). \tag{42}$$

Vielmehr müssen wir unsere Betrachtungen so auffassen, daß im allgemeinen Falle außer denjenigen Raumladungen, die sich bewegen und daher die Strömungen i_p und i_n hervorrufen, es noch im Raume feste Raumladungen ϱ'' geben kann, die auf der rechten Seite der Gleichung (16d) durch eine willkürliche Funktion von x zu berücksichtigen wären, und die wir etwa *künstlich* in passender Verteilung zwischen Kathode und Anode so einfügen, daß $\varrho' + \varrho''$ gerade die Raumladungen ϱ ergeben.

Nur durch solche an Ort und Stelle festen, aber künstlichen Raumladungen ϱ'' wäre unsere ursprüngliche Funktion $\psi(x)$ realisierbar.

Wir können nunmehr unsere Stellung zum Extrempostulat I wie folgt präzisieren:

Es sei im ebenen Problem die Stromdichte gegeben. Wenn sich alsdann hierzu eine unendliche Mannigfaltigkeit von Potentialverteilungen ergeben soll, so ist dies nur dann möglich, wenn wir annehmen, daß außer den beweglichen Raumladungen, die die elektrische Strömung ergeben, noch ortsfeste künstliche Raumladungen zwischen Kathode und Anode eingefügt werden. Unter diesen vielen Potentialverteilungen gibt es eine besondere Potentialverteilung, die einem Extremalwert der Spannung entspricht. Sie ist dann vorhanden, wenn das elektrische Feld gerade ein homogenes wird.

Der Extremalwert kann aber je nach der Höhe der Feldstärke und Krümmung der Ionisierungskurve ein Maximal- oder Minimalwert der Spannung sein.

Es ist aber noch eine weitere ausgezeichnete Potentialverteilung vorhanden. Sie entspricht *zwar nicht einem Extremalwert der Spannung* Kathode—Anode, wohl aber dem Fall, daß die vorhin genannten ortsfesten, künstlichen Raumladungen verschwinden, und dies ist gerade der Fall, der bei der üblichen Glimmentladung interessiert. Wir kommen somit auch in dieser erweiterten Betrachtung nicht auf das Extrempostulat von Compton und Morse, wenigstens nicht für den Fall der normalen Glimmentladung, zurück.

Die Extrempostulate verdanken ihre Existenz dem Wunsche, den Schwierigkeiten, die sich bei der Verquickung von Ionisierung und Raumladung ergeben, auszuweichen. Die genauere Prüfung zeigt aber, daß uns kein Extrempostulat über diese in der Natur des Problems liegenden Schwierigkeiten hinweghelfen kann. Trotzdem soll nicht verkannt werden, daß die Arbeit von Compton und Morse, geschichtlich geurteilt, die theoretische Erfassung der Glimmentladung erheblich gefördert hat. Es ist natürlich, daß man bei Behandlung der Glimmentladung auf der Grundlage von Ionisierung und Raumladung nicht ohne weiteres das ganze zu stattlicher Fülle angewachsene Beobachtungsmaterial wird berücksichtigen können. Man wird zufrieden sein müssen, wenn zunächst unter gewissen einfachen Ansätzen [vgl. (16)] die Lösung jener Gleichungen angegeben und wenn das Grobe der Vorgänge auf dieser Grundlage erfaßt werden kann. Ich komme hierauf in einer späteren Mitteilung zurück und verweise inzwischen auf die an anderer Stelle veröffentlichte Untersuchung [1]).

[1]) Vgl. W. Rogowski, a. a. O.

Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten.

Von **A. I. Alichanow** und **L. A. Arzimowič** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1933.)

Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Metallschichten, die auf verschiedene Unterlagen aufgedampft waren, wurde untersucht. Es wurden Messungen an Ag- und W-Schichten auf Glas, Ag-Schichten auf Al (in diesen Fällen ist der Brechungsindex der aufgetragenen Schicht kleiner als der Brechungsindex der Unterlage), sowie an Al-Schichten auf Ag, und Ag-Schichten auf Pt- und W-Unterlagen (der Brechungsindex der Schicht übertrifft denjenigen der Unterlage) ausgeführt. — Für jede Kombination von Unterlage- und Schichtmaterial wurden Reflexionskurven gewonnen. Zuerst wurden Messungen des Reflexionsvermögens der Unterlage ausgeführt, hierauf Schichten wachsender Dicke auf die Unterlage aufgedampft und für sie Reflexionskurven aufgenommen. Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten wird theoretisch behandelt. Die Resultate der Messung stimmen mit den theoretischen gut überein.

1. Einleitung. Die Untersuchung der Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten bietet ein Interesse nach zwei Seiten dar. Erstens kann man verschiedene Merkmale der Totalreflexion selbst vom rein optischen Standpunkt studieren; zweitens bieten solche Reflexionsmessungen neue Möglichkeiten zur Untersuchung einiger Eigenschaften von dünnen Oberflächenschichten. Für die Optik der Röntgenstrahlen wäre es vor allem besonders wichtig, diejenige Tiefe zu bestimmen, in welche die Strahlen bei der Totalreflexion eindringen, sowie über die Einzelheiten der Erscheinungen, wenn man von der Totalreflexion an der Unterlage zur Totalreflexion am aufgetragenen Stoffe übergeht, Angaben zu bekommen.

Diese Frage ist bereits von Stauss[1]), Edwards[2]) und Henderson und Jordan[3]) experimentell untersucht. Im wesentlichen können die von ihnen gewonnenen Resultate darauf zurückgeführt werden, daß beim Auftragen von Schichten wachsender Dicke der Grenzwinkel der Totalreflexion sich von dem Werte, der dem Brechungsindex der Unterlage entspricht, kontinuierlich dem Grenzwinkel des aufgetragenen Stoffes nähert.

---

[1]) H. E. Stauss, Phys. Rev. **34**, 1021, 1929.
[2]) H. W. Edwards, ebenda **32**, 712, 1928; **33**, 463, 1929.
[3]) Jos. E. Henderson u. E. B. Jordan, ebenda **36**, 785, 1930.

Diese Ergebnisse können aber keinen Anspruch auf eine größere Zuverlässigkeit machen, da die Messungen, denen sie entnommen sind, nicht als einwandfrei angesehen werden können. Hier möge nur auf das Folgende hingewiesen werden:

1. Alle erwähnten Autoren haben für eine gute Monochromatisierung der Strahlung nicht genügend Sorge getragen.

2. In allen Arbeiten wurde eine photographische Methode zur Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen benutzt; die Aufnahmen wurden aber nicht photometriert; der Grenzwinkel der Totalreflexion wurde durch Beobachtung der Stelle des steilsten Abfalles der Schwärzungsintensität auf den Platten ermittelt.

3. Die Dicke der aufgetragenen Schichten war nicht mit genügender Sicherheit bekannt.

Viel zuverlässigere Messungen finden wir in einer Arbeit von Kiessig[1]), obwohl die Untersuchung der Totalreflexion bei wachsender Schichtdicke nicht das eigentliche Ziel seiner Arbeit gewesen war. Kiessig sonderte durch Kristallreflexion eine monochromatische Linie aus und maß mit der Ionisationskammer das Reflexionsvermögen von Nickelschichten in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel. Die Schichtdicken ermittelte er nach einer Interferenzmethode. Seine Arbeit enthält keine vollständige Diskussion der von ihm für dünne Schichten erhaltenen Resultate; einige eigentümliche Merkmale bei der Reflexion wurden aber von ihm bereits wahrgenommen und durch Betrachtung der Phasenverhältnisse an der Trennungsfläche der brechenden Medien erklärt.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns das Ziel, die Totalreflexion an dünnen Schichten möglichst ausführlich zu untersuchen; von sehr dünnen Schichten ausgehend, verfolgten wir die Erscheinung bis zu solchen Schichten, bei denen die Totalreflexion von der Dicke der Schicht unabhängig wird.

2. Versuchsanordnung. Als Strahlenquelle diente ein technisches Röntgenrohr mit Molybdänantikathode (Fig. 1). Die Aussonderung der monochromatischen Mo $K\alpha_1$-Linie geschah mittels eines Kalkspatkristalls (1) der in einer besonderen Kammer (C) montiert war. Hinter dem Kristall war an der Kammer ein Spalt (9) befestigt, dessen beide Backen unabhängig voneinander verstellbar waren, so daß der gewünschte Teil der reflektierten Strahlung ausgeblendet werden konnte.

Die optisch polierte Glasplatte (2), an der die Totalreflexion stattfand, befand sich in einem Vakuumgefäß (D) aus Glas, das mit zwei Fenstern (8)

[1]) H. Kiessig, Ann. d. Phys. **10**, 715, 769, 1931.

versehen war; die Fenster waren mit 10 bis 15 μ starker Aluminiumfolie bedeckt.

In den unteren Teil des Vakuumgefäßes waren vier kräftige Molybdändrähte (5) eingeschmolzen; zwei weitere Molybdäneinschmelzungen waren an einem seitlichen Schliff (4) angebracht. Man verfügte in dieser Weise über sechs Stromzuführungen, die es ermöglichten, sechs Glühdrähte, welche die Metallniederschläge auf die Glasplatte lieferten, elektrisch zu heizen.

Das Gefäß war mit Gips in eine Messingbüchse eingekittet, die an ein Messinggestell mit drei Stellschrauben angelötet war. Eine von diesen

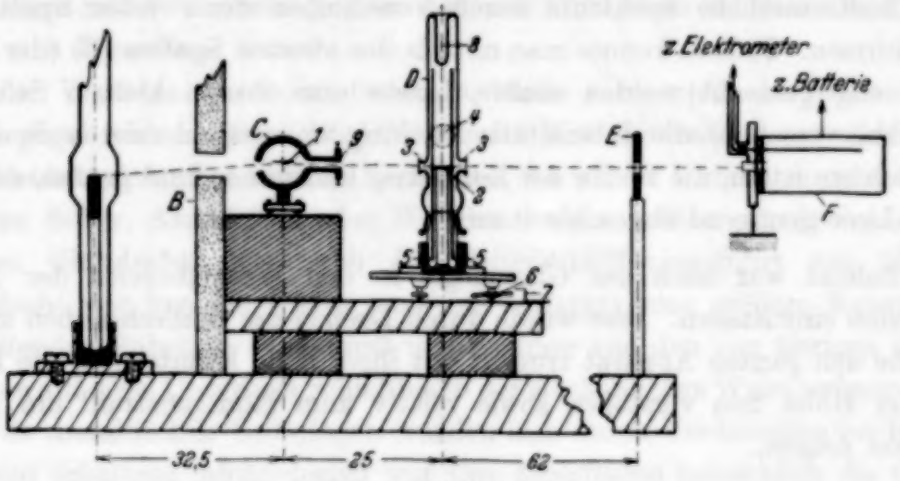


Fig. 1.

Schrauben (6) trug einen Teilkreis und diente zur Drehung des Apparates um eine horizontale Achse. Die Achse fiel mit der Verbindungslinie der beiden anderen Schraubenspitzen zusammen und war der reflektierenden Platte, dem Spalt (9) und der Kristallebene parallel gelagert. Ein Intervall auf dem Teilkreise entsprach einer Drehung der Platte um 0,08 Bogenminuten.

Hinter dem Apparat befand sich im Strahlenwege ein zweiter breiter Spalt (E). Durch Verstellung dieses Spaltes konnte man denjenigen Teil des Primärbündels, der oberhalb der reflektierenden Platte lief, abschirmen und nur den reflektierten Strahl in die Ionisationskammer (F) gelangen lassen.

Die Röntgenröhre, der Kristall, der Glasapparat mit der Platte und der zweite Spalt waren auf einem gemeinsamen Stahlbalken montiert, welcher in eine Barytwand (B) eingemauert war.

3. Meßmethode. Die Teile der Apparatur wurden folgendermaßen justiert. Vor allem wurde die vom Kristall reflektierte Mo-Linie mit dem Leuchtschirm aufgesucht und die Kristallkammer so eingestellt, daß die reflektierte Linie, nach Passieren der Fenster des Apparates, auf den unteren Teil des Fensters der Ionisationskammer fiel. Sodann wurde der Leuchtschirm im Strahlenwege in einem Abstand von ungefähr 1,5 m von der Strahlenquelle aufgestellt und das Bild der reflektierten Linie durch ein Fernrohr mit fünffacher Vergrößerung betrachtet. Im Gesichtsfelde des Fernrohres war das gut aufgelöste $K\alpha$-Dublett deutlich zu sehen. Man konnte ferner, unter beständiger Beobachtung am Leuchtschirme, die Linie $K\alpha_2$ durch Verstellen der einen Spaltbacke hinter dem Kristall, und das kontinuierliche Spektrum durch Verschieben der zweiten Spaltbacke abschirmen. Sodann konnte man mittels des zweiten Spaltes (E) (der dafür sehr eng gemacht werden mußte, indem man ihn in kleinen Schritten vertikal verschob) die Intensitätsverteilung im ausgeblendeten Spektralbereich ermitteln, die Breite der Linie $K\alpha_1$ bestimmen und prüfen, daß die $K\alpha_2$-Linie genügend abgeschirmt sei.

Zuletzt war noch der Glasspiegel in den Winkelbereich der Totalreflexion einzustellen. Dies wurde durch Drehen der Stellschrauben erzielt, welche den ganzen Apparat trugen; mit ihrer Hilfe konnte man die Platte in der Höhe fein verstellen sowie relativ zum Röntgenstrahl um kleine Winkel neigen.

Nach erfolgter Justierung wurde der zweite Spalt weit geöffnet und derart verschoben, daß er den Primärstrahl abschirmte. Sodann wurde der Apparat ausgepumpt und die Intensität der reflektierten Strahlung als Funktion der Drehungswinkel der Platte gemessen. Diese Messungen wurden mehrere Male wiederholt, um zu prüfen, daß alle einzelnen Teile der ganzen Anlage sich nicht gegeneinander verschieben. Größtenteils wurde diese Kontrolle an Meßpunkten, die auf dem steilsten Teil der Reflexionskurve lagen, durchgeführt, wo man natürlich einen besonders starken Einfluß von Verschiebungen erwarten durfte. Es möge hier hervorgehoben werden, das das Vermeiden von Verschiebungen in unserer Anordnung für eine einwandfreie Messung ganz besonders wichtig war.

Wie schon erwähnt, waren im Apparat fünf Glühdrähte angebracht. Auf diese wurden abgewogene Drahtstücke in Reiterform aus dem zu verdampfenden Metall aufgesetzt. Durch Heizen der Glühdrähte konnte man diese Reiter der Reihe nach zum Schmelzen bringen und dann quantitativ verdampfen.

So war es möglich, die Glasplatte, ohne den Apparat auseinanderzunehmen, mit fünf Schichten wachsender Dicke zu überziehen und diejenigen Änderungen in der Gestalt der Reflexionskurven zu verfolgen, welche jede neue hinzutretende Schicht mit sich brachte. Aus dem Gewichte des Reiters und aus dem Abstande Glühdraht—Platte ergab sich die mittlere Dicke der aufgetragenen Schicht. Der Abstand vom Reiter bis zur Platte variierte von 7 cm für dicke Schichten bis 10 cm für dünne Schichten. Entsprechend diesen beiden Abständen ergibt sich der Unterschied in der Schichtdicke in der Mitte und auf der Peripherie der Platte zu 20 bis 25% im ersten und zu 8% in dem letzten Falle.

Silber verdampften wir gewöhnlich auf einem Glühdraht aus Platin, da flüssiges Silber das Platin gut benetzt, und Aluminium auf einem Wolframdraht aus demselben Grunde.

Nur Wolfram wurde im festen Zustande verdampft: die verdampfte Menge ergab sich als Gewichtsdifferenz des Wolframdrahtes vor und nach dem Verdampfen. Bei solchen Versuchen, wo wir als Unterlage nicht Glas, sondern Silber, Aluminium oder Wolfram haben wollten, wurde von demjenigen Glühdraht, der durch den Seitenschliff eingeführt war (dieser Glühdraht war von der Platte um 5 cm entfernt), eine größere Menge der betreffenden Substanz verdampft und nachher von den vier übrigen Glühdrähten auf diese Unterlage Schichten in der gewöhnlichen Weise aufgetragen.

Die metallischen Unterlagen wurden also durch Verdampfen im Hochvakuum erhalten; infolgedessen war ihre Oberfläche tatsächlich die Oberfläche des Metalls. Nur die Unterlage aus Platin mußte durch Kathodenzerstäubung hergestellt werden, da beim Verdampfen von Platindrähten Schwierigkeiten auftraten.

4. Versuchsergebnisse. Typische Kurven, die die Abhängigkeit der reflektierten Intensität vom Drehungswinkel des Spiegels wiedergeben, sind in der Fig. 2 aufgezeichnet (Ag auf Al). Um aus den gemessenen Werten die wahren Reflexionskurven, d. h. das Reflexionsvermögen als Funktion des Gleitwinkels, zu erhalten, muß man eine wesentliche Korrektur geometrischen Ursprungs einführen. Da das Röntgenstrahlenbündel breiter als die reflektierende Platte ist, so ist die gemessene Reflexionsintensität:

$$J = J_0 R S \sin \varphi,$$

wo R das Reflexionsvermögen (weiter auch Reflexionskoeffizient genannt), S die bestrahlte Fläche auf der Platte und φ der Gleitwinkel ist. Für kleine Winkel kann man $\sin \varphi$ gleich φ setzen; man erhält also

$$J = J_0 R S \varphi.$$

Daraus folgt, daß die wahren Reflexionskoeffizienten aus den gemessenen Werten durch Division durch φ zu berechnen sind.

Eine Bestimmung der Absolutwerte von φ kann auf folgendem Wege geschehen. Im Gebiete der Totalreflexion bei *kleinen* φ ist R nahezu gleich 1

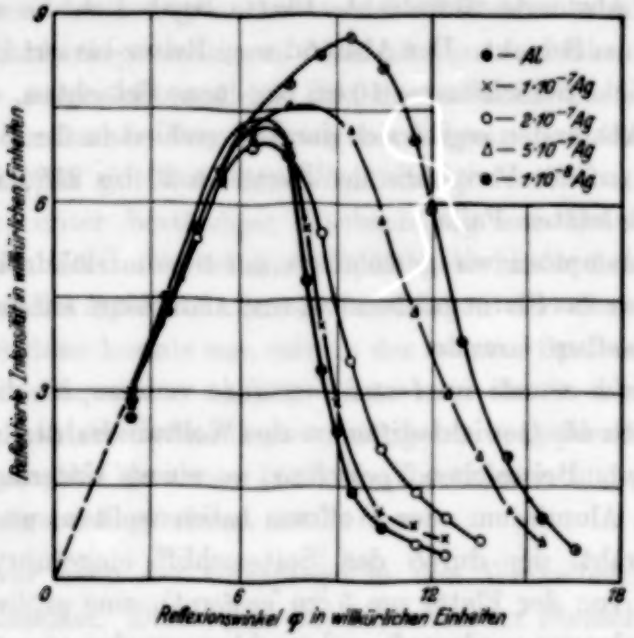


Fig. 2.

und von φ unabhängig. Dementsprechend ist die reflektierte Intensität, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, proportional dem Winkel φ (der geradlinige Teil der Kurve). Extrapolieren wir diese Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse, so erhalten wir die Lage der Platte, die dem Winkelwerte $\varphi = 0$ entspricht. Es ist einleuchtend, daß für Werte von φ, bei denen der Plattenrand über das Strahlenbündel hinauszuragen beginnt, diese Korrektur wegzulassen ist. An allen folgenden im Text abgebildeten Kurven ist diese Korrektur schon angebracht.

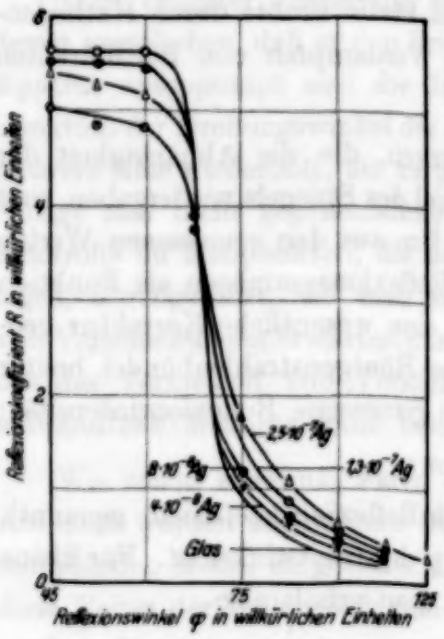


Fig. 3.

Der Grenzwinkel für Glas ergab sich, nachdem der Nullpunkt in der angegebenen Weise bestimmt worden war, zu $6' 24'' \pm 20''$. Die Genauigkeit der Ionisationsmessung betrug etwa 1 bis 3%,

in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel. Die relativen Winkelmessungen waren auf 5 Sekunden genau, die absoluten Winkelwerte waren infolge

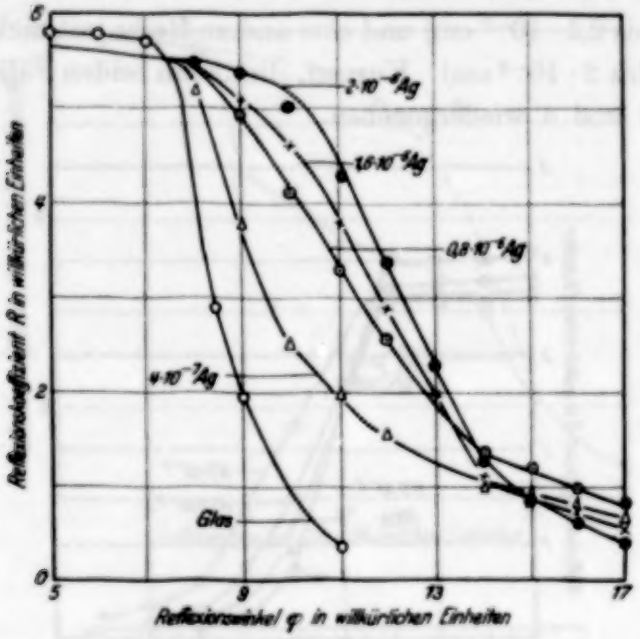


Fig. 4.

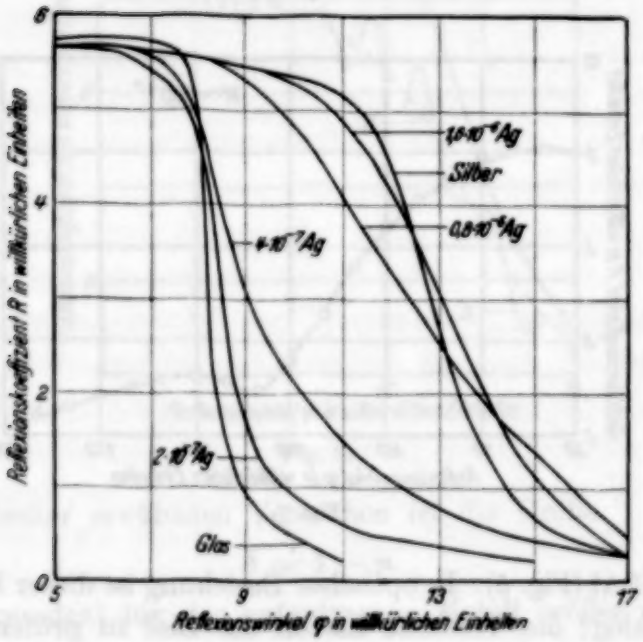


Fig. 5.

der Unsicherheit in der Nullpunktsbestimmung mit einem größeren Fehler behaftet (20 Sekunden).

Wir haben folgende Kombinationen von Stoffen als Unterlage und Schicht untersucht:

1. Ag auf Glas. Eine Reihe von Versuchen mit sehr dünnen Schichten (von $4 \cdot 10^{-8}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) und eine andere Reihe mit dickeren Schichten (von $4 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm). Kurven, die diesen beiden Fällen entsprechen, sind in Fig. 3 und 4 wiedergegeben.

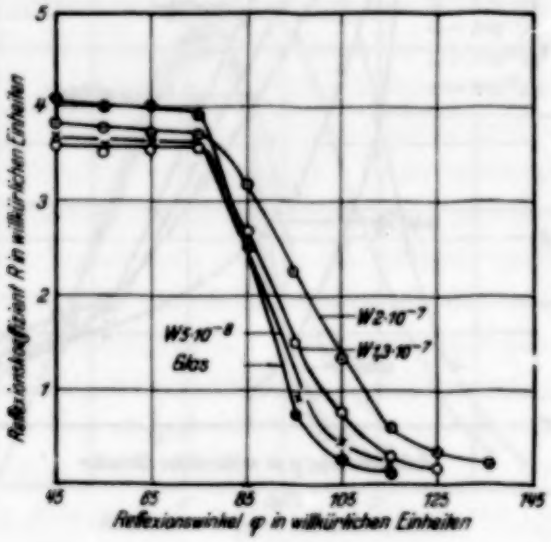


Fig. 6.

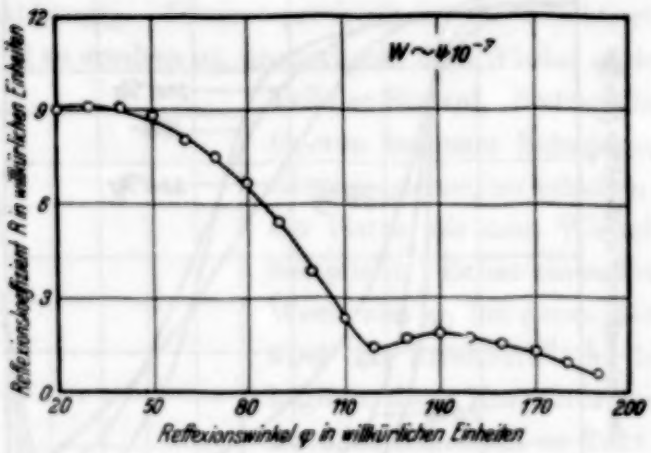


Fig. 7.

2. Ag auf Al (Fig. 5). In optischer Beziehung ist dieser Fall dem vorangehenden analog; die Versuche hatten das Ziel zu prüfen, daß sich die Kondensation der Silberatome auf Oberflächen, sei es dielektrischer (Glas) oder metallischer Natur, bei gegebener Temperatur der Unterlage und bestimmter Dichte des Molekularstrahles unter denselben Bedingungen vollzieht.

3. W auf Glas. Einige Versuche mit dünnen Schichten (Fig. 6) und ein Versuch mit dicker Schicht (Fig. 7), deren Dicke zufälliger Umstände wegen nicht ermittelt werden konnte.

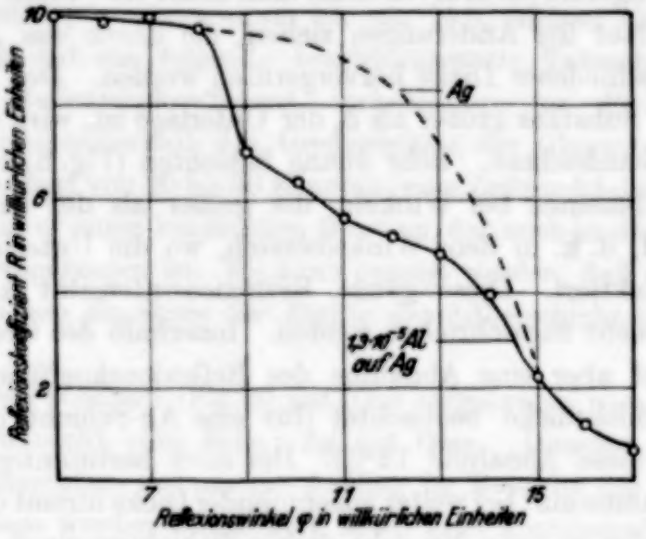


Fig. 8.

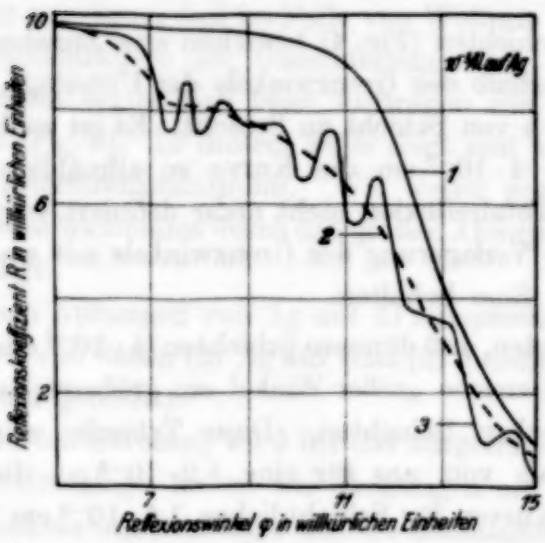


Fig. 9.

In allen bisher erwähnten Versuchen ist die Größe

$$\delta = 1 - n$$

(n = Brechungsindex) für das aufgetragene Metall größer als δ_0 für die Unterlage.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Übergangserscheinungen auch im umgekehrten Falle aufzuklären, d. h. wenn δ_0 für die Unterlage größer als δ des aufgetragenen Metalls ist. Es wurden untersucht:

1. Al auf Ag (Fig. 8).

2. Ag auf Pt.

Aus den angeführten Kurven kann man leicht eine Reihe von Schlüssen über den Verlauf der Änderungen ziehen, die durch das Auftragen von Schichten verschiedener Dicke hervorgerufen werden. Der Fall, wo δ der aufgetragenen Substanz größer als δ_0 der Unterlage ist, wird durch folgende Merkmale gekennzeichnet. Sehr dünne Schichten (Fig. 3) vergrößern den Reflexionskoeffizienten bei Winkeln, die größer als der Grenzwinkel der Unterlage sind, d. h. in dem Winkelbereich, wo die Unterlage selbst fast gar nicht reflektiert. Diese ganze Reflexionsintensität kann der aufgetragenen Schicht zugeschrieben werden. Innerhalb des Grenzwinkels der Unterlage wird aber eine Abnahme des Reflexionskoeffizienten mit zunehmender Schichtdicke beobachtet (für eine Ag-Schicht $1 \cdot 10^{-7}$ cm auf Glas beträgt diese Abnahme 12%). Bei einer bestimmten Schichtdicke hört diese Abnahme auf; bei weiter zunehmender Dicke nimmt der Reflexionskoeffizient wieder zu, um bei sehr dicken Schichten einen Grenzwert zu erreichen.

Dicke Silberschichten (Fig. 4) bewirken eine Zunahme des Reflexionskoeffizienten außerhalb des Grenzwinkels der Unterlage. Die Gestalt der Kurven ändert sich von Schicht zu Schicht. Es ist zu bemerken, daß für eine Schichtdicke $4 \cdot 10^{-7}$ cm die Kurve so allmählich abfällt, daß ein Grenzwinkel der Totalreflexion nicht mehr definiert werden kann, so daß Aussagen über die Verlagerung des Grenzwinkels mit wachsender Schichtdicke kaum einen Sinn behalten.

Es ist zu beachten, daß dünnere Schichten ($4 \cdot 10^{-7}$ cm Ag, $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm Ag auf Glas) im Bereiche großer Winkel ein größeres Reflexionsvermögen hervorrufen als dickere Schichten. Diese Tatsache wurde von Kiessig noch deutlicher als von uns für eine $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm dicke Nickelschicht beobachtet. Die Kurven für Schichtdicken $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm und $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm unterscheiden sich nur wenig voneinander, man kann also annehmen, daß im Falle des Silbers eine Schicht von $3 \cdot 10^{-6}$ cm das für Silber charakteristische Reflexionsbild ergibt. Trotzdem ist der Grenzwinkel für dicke Silberschichten, der von uns unmittelbar gemessen oder durch Vergleich mit dem Grenzwinkel für Glas gewonnen war, viel kleiner als der des massiven Silbers, wie er aus zahlreichen Messungen bekannt ist. Der von uns gefundene Wert ist 10 Minuten statt 11′ 40″, der für massives Silber angegeben wird (der nach der Dispersionsformel berechnete Wert ist auch 11′ 40″).

Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß die Dichte des durch Aufdampfen im Vakuum aufgetragenen Silbers um 30% kleiner ist als die des massiven Metalls. Nach Kiessigs Angaben ist die Dichte von Ni, das durch Verdampfung gewonnen ist, um 15% kleiner als die normale. Es möge noch auf die folgende beachtungswerte Tatsache hingewiesen werden. Der Reflexionskoeffizient, insbesondere für dünne Schichten, nahm im Gebiete außerhalb des Grenzwinkels der Glasunterlage mit der Zeit zu; nach Ablauf von 20 bis 30 Minuten, vom Zeitpunkt des Aufdampfens gerechnet, nahm er einen konstanten Wert an, der auch in den angegebenen Kurven stets eingetragen ist. Es kann gezeigt werden, daß diese Tatsache mit einer zeitlichen Zunahme der Dichte der Silberschicht im Zusammenhang steht.

Der Fall, wo Wolfram (Fig. 5) auf Glas aufgetragen war, unterscheidet sich tatsächlich nicht vom Falle: Ag auf Glas. Dieselbe Abnahme des Reflexionskoeffizienten, sodann ein Anstieg im Bereiche der Totalreflexion der Glasunterlage werden beobachtet, sowie eine kontinuierliche Zunahme des Reflexionskoeffizienten außerhalb des Grenzwinkels des Glases. Ein Unterschied besteht nur darin, daß im Falle von Wolfram schon sehr dünne Schichten die Reflexionskurve der Glasunterlage stark ändern. Ein beachtenswertes Resultat ergibt sich beim Auftragen von dicken Wolframschichten auf Glas (Fig. 6). In diesem Falle zeigt sich auf der Kurve ein gut ausgeprägtes Interferenzmaximum. Wie weiter gezeigt werden soll, ist das Auftreten dieses Maximums durch den großen Absorptionskoeffizienten des Wolframs bedingt.

Kurven, die dem Auftragen von Ag auf Al entsprechen, unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für Ag auf Glas (in diesem Falle ist aber die Unterlage aus Metall gebildet).

Um den Fall zu untersuchen, wo δ für das aufgetragene Metall kleiner ist als δ_0 für die Unterlage, haben wir Messungen an Al-Schichten auf Silberunterlagen und an Ag-Schichten auf Pt-Unterlagen angestellt. Es ist leicht verständlich, daß in diesem Falle die Schichtdicke, die das für die aufgetragene Substanz charakteristische Reflexionsbild bestimmt, viel größer ist. Tatsächlich werden wir in diesem Falle nur dann das der aufgetragenen Schicht selbst zugehörende Reflexionsbild erhalten können, wenn die von der Unterlage reflektierte Strahlung eine praktisch zu vernachlässigende Intensität haben wird. Dafür ist es notwendig, daß in der oberen Schicht die Strahlen eine starke Absorption erleiden, d. h. die Schichtdicke muß groß genug sein. Im „direktem Falle" (δ der aufgetragenen Substanz ist größer als δ_0 der Unterlage) spielt die von der Unterlage reflektierte

Intensität eine kleinere Rolle, weil die Strahlen von der darüberliegenden Schicht bereits stark reflektiert werden.

Eine eingehende Diskussion dieser Erscheinungen wird, nachdem der Fall theoretisch behandelt ist, im folgenden Abschnitt gegeben.

Im Falle: Al auf Ag (Fig. 7) ist eine Schicht von der Dicke $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm noch nicht für das Zustandekommen des für Aluminium charakteristischen Reflexionsbildes ausreichend. Für Ag auf Pt-Unterlage fällt dieser Umstand weniger ins Gewicht, weil der Absorptionskoeffizient für Ag ziemlich groß ist; aber auch in diesem Falle ist eine Schichtdicke $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm noch nicht ausreichend.

Alle beschriebenen Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Beim Auftragen von Schichten ändert sich die ganze Gestalt der Reflexionskurven, wobei der Grad der Änderung (außer der Schichtdicke) von der Differenz $\delta - \delta_0$ und dem Absorptionskoeffizienten abhängt.

2. Im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren ist der Grenzwinkel für die Erscheinungen bei Übergangsschichten nicht maßgebend, da von einer kontinuierlichen Änderung des Grenzwinkels nicht die Rede sein kann; in diesen Fällen bleibt die Größe, wie oben gezeigt, ganz unbestimmt.

3. Schichten ganz geringer Dicke rufen schon gut meßbare Veränderungen in den Reflexionskurven hervor, besonders, wenn schwere Atome aufgetragen werden (für Ag und W einatomige Schichten).

4. Die Dicke, welche das Reflexionsbild des aufgetragenen Metalls vollständig bestimmt, ist für Ag von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ cm; für Al ist sie beträchtlich größer (anscheinend etwa $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-4} cm).

5. Die Dichte der durch Verdampfen im Vakuum aufgetragenen Schichten ist kleiner als die normale Dichte der entsprechenden Substanz; sie ändert sich mit der Zeit, nähert sich aber einem konstanten Werte.

5. Theoretische Betrachtungen. Wir wollen versuchen, die Erscheinung der Totalreflexion der Röntgenstrahlen für unseren Fall zu berechnen. Unsere Aufgabe ist es, den Reflexionskoeffizienten R für eine Welle, die auf eine Spiegelunterlage mit einer aufgetragenen Schicht einfällt, zu bestimmen; dabei schreiben wir der Unterlage optische Konstanten (n und μ) zu, die von denen der Schicht verschieden sind. Da wir nur den Bereich kleiner Gleitwinkel zu behandeln haben, wo der Reflexionskoeffizient, wie ohne Mühe gezeigt werden kann, von der Polarisation der einfallenden Welle praktisch unabhängig ist, so werden wir die Reflexion des elektrischen Vektors E, der der Spiegelebene *parallel* ist, betrachten.

Ausführliche Berechnungen, sowie Einzelheiten der experimentellen Anordnung werden von uns in einem Aufsatz in der *Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion* veröffentlicht, hier geben wir nur das Wesentliche der theoretischen Methode an. Durch Bilden des Hertzschen Vektors kann man die Streuung der einfallenden elektromagnetischen Welle von einer unendlich-dünnen Schicht $\mathrm{d}z$, wo z die zur Spiegeloberfläche senkrechte Koordinate ist, berechnen. Sodann ist es möglich, den elektrischen Vektor für den Fall einer Schicht mit den Konstanten n und μ und von der Dicke d auf einer Unterlage, die durch die Konstanten n_0 und μ_0 gekennzeichnet ist, zu berechnen. Da aber jede Elementarschicht dz sowohl der aufgetragenen Substanz, wie auch der Unterlage, nicht bloß der Wirkung der einfallenden Welle, sondern auch derjenigen Sekundärwellen, die von allen anderen Schichten ausgehen, unterworfen ist, so ergibt sich die Abhängigkeit in Form einer Integralgleichung. Durch Auflösen dieser Gleichung erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Amplitude $E(z)$ des reflektierten elektrischen Vektors in dem Aufpunkte z außerhalb des Spiegels

$$E(z) = -e^{i\alpha_2 z}\frac{(\beta_0+\beta_1)(\beta_1+\alpha_2)+(\beta_0-\beta_1)(\beta_1-\alpha_2)e^{2i\beta_1 d}}{(\beta_0+\beta_1)(\beta_1-\alpha_2)+(\beta_0-\beta_1)(\beta_1+\alpha_2)e^{2i\beta_1 d}} \tag{1}$$

Das Quadrat des Koeffizientenmoduls bei $e^{i\alpha_2 z}$ ergibt den Reflexionskoeffizienten R als Funktion des Gleitwinkels φ.

In dieser Formel ist

$$\alpha_2 = \frac{\omega}{c}\sin\varphi$$

wo ω die Kreisfrequenz der einfallenden Welle bedeutet. Ferner ist

$$\beta = \sqrt{\alpha_2^2 + 2\alpha_2\eta} \tag{2}$$

wo

$$\eta = \frac{2\pi\omega P}{c\sin\varphi} \tag{3}$$

und P der Vektor der elektrischen Polarisation ist.

Dabei sind β_1 bzw. β_0 Werte von β für die aufgegetragene Schicht bzw. für die Unterlage, d ist die Dicke der Schicht.

Um die Formel (1) in eine für die Berechnung des Reflexionskoeffizienten geeignete Form zu bringen, hat man β_1 und β_0 durch die optischen Konstanten n und μ auszudrücken.

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt

$$\beta = \frac{\omega}{c}\sqrt{\sin^2\varphi + 4\pi P}.$$

Der komplexe Brechungsindex $n = n - i\varkappa$ ist mit P durch die Beziehung

$$n^2 = 1 + 4\pi P$$

verbunden.

Drücken wir P durch n aus, so erhalten wir

$$\beta = \frac{\omega}{c}\sqrt{\sin^2\varphi - n^2 - 1 - 2i\varkappa n + \varkappa^2}.$$

Im Gebiete der Röntgenwellenlängen ist n nur wenig von 1 verschieden. Daher findet die Totalreflexion bei sehr kleinen Winkeln statt, so daß man $\sin\varphi = \varphi$ setzen kann. Nehmen wir noch $n = 1$ an, so können wir statt der üblichen Beziehung

$$2\varkappa n = \frac{\lambda n}{2\pi}\mu,$$

wo λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, μ der lineare Absorptionskoeffizient und n der gewöhnliche Brechungsindex ist,

$$2\varkappa n = \frac{\lambda}{2\pi}\mu$$

schreiben und erhalten für β den endgültigen Ausdruck

$$\beta = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varphi^2 - 2\delta - i\frac{\lambda}{2\pi}\mu} \tag{4}$$

($\varkappa^2$ kann vernachlässigt werden).

Die Größe 2δ bestimmt den Grenzwinkel φ' der Totalreflexion der betreffenden Substanz nach der Beziehung

$$\sqrt{2\delta} = \varphi'. \tag{5}$$

Aus der abgeleiteten Formel für den Reflexionskoeffizienten kann man eine Reihe von Schlüssen über die Gestalt der Reflexionskurven ziehen.

A. Erstens betrachten wir den Fall, daß $\varphi_1' > \varphi_0'$, d. h, daß der Grenzwinkel der Schichtsubstanz größer als der der Unterlage ist (nach unserem Wortgebrauch der „direkte Fall").

Zunächst nehmen wir an, daß sowohl die aufgetragene Schicht als auch die Unterlage nicht absorbieren ($\mu_0 = \mu_1 = 0$).

Die Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten von der Schichtdicke ist durch den Faktor $e^{2i\beta_1 d}$ gegeben.

Im Bereiche der Totalreflexion der Schicht $\varphi < \varphi_1'$ ist β_1 rein imaginär,

$$\beta_1 = -ik$$

und außerhalb dieses Bereiches ($\varphi > \varphi_1'$) reell und negativ

$$\beta_1 = -k.$$

Das Glied $e^{2i\beta_1 d}$ ist also für $\varphi > \varphi_1'$ eine periodische Funktion der Dicke. Dementsprechend werden die Reflexionskurven (R als Funktion von φ) außerhalb des Grenzwinkels der oberen Schicht eine Reihe von Maxima und Minima aufzeigen. Das Auftreten dieser Maxima und Minima kann als Resultat der Interferenz von zwei Wellen gedeutet werden, von denen die eine von der Schichtoberfläche, die andere von der Trennungsfläche der beiden Medien reflektiert wird. Betrachtungen solcher Art finden wir in der erwähnten Arbeit von Kiessig. Die Bedingung für das Auftreten von Minima lautet:

$$2\beta_1 d = -2p\pi,$$

d. h.

$$2\sqrt{\varphi^2 - \varphi_1'^2}\, d = p\lambda \tag{6}$$

und für die Maxima

$$2\sqrt{\varphi^2 - \varphi_1'^2}\, d = (p + \tfrac{1}{2})\lambda.$$

Der Reflexionskoeffizient im Maximum ist gleich

$$R_{\max} = \left| \frac{\beta_0 \alpha_2 + \beta_1^2}{\beta_0 \alpha_2 - \beta_1^2} \right|^2. \tag{7}$$

Im Minimum stimmt der Reflexionskoeffizient, wie aus der allgemeinen Formel (1) leicht zu ersehen ist, mit dem Reflexionskoeffizienten der Unterlage überein.

Nun nehmen wir an, daß der Absorptionskoeffizient μ_1 von Null verschieden ist. In diesem Falle ist β_1 sowohl für $\varphi > \varphi_1'$ wie auch für $\varphi < \varphi_1'$ eine komplexe Größe

$$\beta_1 = -\alpha + i\gamma.$$

Der exponentielle Faktor $e^{-2i\alpha d}$ wird periodische Änderungen von R mit der Dicke liefern, so daß Interferenzmaxima auch innerhalb des Bereiches der Totalreflexion der Schicht ($\varphi < \varphi_1'$) auftreten können. Diese Interferenzerscheinungen werden aber hier nicht so scharf erscheinen, da noch der Faktor $e^{-2\gamma d}$ vorhanden ist (für $\varphi < \varphi_1'$ ist es leicht einzusehen, daß die absolute Größe von γ diejenige von α stets übertrifft).

Das Einsetzen der Absorption bewirkt offenbar eine Abänderung der Bedingungen für das Auftreten der Interferenzmaxima und -minima. Die entsprechenden Ausdrücke werden beträchtlich komplizierter. Auch die Formeln für die Größe des Reflexionskoeffizienten im Maximum werden sich ändern.

Es ist bekannt, daß Kiessig bei Nickelschichten auf Glas eine Reihe von Interferenzmaxima außerhalb des Grenzwinkels des Nickels beobachtet hat. Uns ist es gelungen, ein solches Maximum bei einer Wolframschicht auf Glas aufzudecken. In diesem Falle, wie auch in dem von Kiessig

beschriebenen, soll man für die Berechnung von Maxima, die nahe dem Grenzwinkel liegen, die allgemeine Formel (1) benutzen, da man μ_1 nicht mehr gleich Null setzen kann.

Durch Anwendung der Formel (1) können wir die Reflexionskurven in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke für den „direkten Fall" berechnen. Für den Fall Ag auf Glas wurden unter Benutzung von bekannten Werten des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten Reflexionskurven berechnet (Fig. 8). Es sei erwähnt, daß sowohl n_1 als auch μ_1 für Silber auf eine um 25 % geringere Dichte des Metalls (wie sie von uns aus dem Grenzwinkel für Silber annähernd ermittelt wurde) umgerechnet worden waren. Man erkennt, daß die theoretischen Kurven alle Hauptmerkmale der experimentellen Kurven gut widergeben, z. B. die Gesetzmäßigkeit im Abfallen der Kurven bei kleinen Winkeln, die Änderung des Krümmungssinnes mit zunehmender Schichtdicke bei Winkeln im Bereiche $\varphi_0' < \varphi < \varphi_1' \gamma$, die Zunahme der Reflexionsintensität bei $\varphi > \varphi_1'$ für dünne Schichten im Vergleich mit der Reflexionskurve für massives Silber. Diese letzte Tatsache war in Kiessigs Arbeit besonders deutlich festgestellt.

Nun wollen wir für den „direkten Fall" die Eindringungstiefe bei der Totalreflexion bestimmen. Damit bezeichnen wir diejenige Schichtdicke d_{gr}, für welche die Reflexionskurve praktisch in jene einer unendlich dicken Schicht übergeht.

Aus der Grundformel (1) ist leicht abzuleiten, daß

$$d_{gr} \sim \frac{1}{J(\beta_1)},$$

wo $J(\beta_1)$ der Koeffizient bei i in dem imaginären Anteile der komplexen Größe β_1 ist, so daß

$$d_{gr} \sim \frac{\lambda}{\pi \sqrt{\sqrt{(\varphi^2 - \varphi_1'^2)^2 + \frac{\lambda^2 \mu^2}{4\pi^2}} + \varphi_1'^2 - \varphi^2}}. \tag{8}$$

Bei $\varphi = 0$ erreicht die Eindringungstiefe ein Minimum

$$d_{gr} \sim \frac{\lambda}{\pi \sqrt{\sqrt{\varphi_1'^2 + \frac{\lambda^2 \mu^2}{4\pi^2}} + \varphi_1'^2}}. \tag{9}$$

Bei $\varphi = \varphi_1$ ist sie durch den Wert des Absorptionskoeffizienten bestimmt.

$$d_{gr} \sim \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi\mu}}. \tag{10}$$

Für Silber ist d_{gr}, d. h. die Tiefe, wo die Intensität auf den $\frac{1}{e}$-ten Teil absinkt, für φ nahezu gleich Null berechnet, von der Größenordnung 0,5

bis $1 \cdot 10^{-6}$ cm. In der Nähe des Grenzwinkels beträgt sie 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Diese Werte stimmen mit unseren Versuchsergebnissen (s. oben) recht gut überein.

B. Nun gehen wir zur Betrachtung des „umgekehrten" Falles über ($\varphi_1' < \varphi_0'$). Zunächst setzen wir an $\mu_1 = \mu_0 = 0$; Interferenzerscheinungen werden dann nur im Bereiche $\varphi > \varphi_0'$ stattfinden, bei $\varphi < \varphi_0'$ ist der Reflexionskoeffizient gleich 1.

Bei $\varphi > \varphi_0'$ werden bei genügender Dicke d Reflexionsmaxima und -minima auftreten, wobei der Reflexionskoeffizient R im Maximum gleich R_0 sein wird; im Minimum ist

$$R_{\min} = \left| \frac{\beta_0 \alpha_2 + \beta_1^2}{\beta_0 \alpha_2 - \beta_1^2} \right|^2.$$

Die Bedingung für das Auftreten der Maxima lautet:

$$2 \sqrt{\varphi^2 - \varphi_1'^2}\, d = n \lambda \tag{11}$$

und der Minima

$$2 \sqrt{\varphi^2 - \varphi_1'^2}\, d = (n + \tfrac{1}{2}) \lambda.$$

Nun nehmen wir an, daß für die Unterlage $\mu_0 > 0$ sei. Dann werden Interferenzerscheinungen auch im Gebiete $\varphi_1' < \varphi < \varphi_0'$ existieren. Wenn außerdem $\mu_1 > 0$ ist, so werden zu diesen periodischen Intensitätsänderungen noch Maxima und Minima auch im Gebiete $\varphi < \varphi_1'$ hinzutreten. Der großen Phasenextinktion (das Glied $e^{-2\gamma d}$) wegen, werden sie aber sehr schwach ausgeprägt sein. Die Absorption wird aber nicht nur die Lage und Amplitude der Interferenzmaxima beeinflussen, sondern das Übergangsbild selbst wesentlich verändern. Im Gebiete $\varphi > \varphi_1'$ bei $\mu_1 = 0$ kann überhaupt von einem „Übergange" von der Reflexion an der Unterlage zur Reflexion an der oberen Schicht keine Rede sein, da hier der Reflexionskoeffizient eine periodische Funktion der Dicke d ist, und mit deren Zunahme sich keinem bestimmten Grenzwert nähert. Mit wachsender Schichtdicke ändert sich nur die Anzahl und die Lage der Interferenzmaxima. Physikalisch ist dieses Verhalten durchaus verständlich — außerhalb des Grenzwinkels der Schicht erleidet die einfallende Welle eine einfache Brechung und erreicht mit konstanter Amplitude die Grenzfläche zwischen Schicht und Unterlage.

Für $\mu_1 > 0$ wird sich das Reflexionsbild im Gebiete $\varphi > \varphi_1'$ verändern. Dem Glied $e^{2i\beta d}$ ist noch der Faktor $e^{-2\gamma d}$ hinzuzufügen, der von der Dicke exponentiell abhängt.

Das Vorhandensein dieses Faktors bewirkt, daß bei genügend großem d, die zweiten Glieder im Zähler und im Nenner der Grundformel (1) praktisch gleich Null werden. Dies bedeutet, daß die einfallende Welle, infolge der

exponentiellen Abnahme der Amplitude, die Unterlage nicht erreicht, so daß die gesamte Reflexion nur an der Schicht selbst stattfindet.

Die Dicke d_{gr} nimmt in diesem Falle mit dem Winkel gemäß der Beziehung (8) zu. Daraus erhält man ohne weiteres für $\varphi^2 - \varphi_1'^2 \gg \frac{\lambda}{2\pi}\mu$

$$d_{gr} \sim \frac{\sqrt{\varphi^2 - \varphi'^2}}{\mu}$$

oder

$$d_{gr} \sim \frac{\varphi}{\mu},$$

wo $\varphi = \sqrt{\varphi^2 - \varphi_1'^2}$ den Winkel bedeutet, welchen der im Innern der Schicht gebrochene Strahl mit der Spiegelebene bildet. In diesem Winkelbereiche ist die „Eindringungstiefe" einfach durch die Absorption in der aufgetragenen Schicht gegeben.

Die für Aluminium aus der allgemeinen Formel (1) berechnete „Eindringungstiefe" variiert im betrachteten Winkelbereiche von einem Werte 2 bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm für $\varphi = \varphi_1'$ bis zu 10^{-4} cm für $\varphi = \varphi_0'$. Unsere Versuche ergaben (s. oben), daß zum Ausbilden des für massives Aluminium charakteristischen Reflexionsbildes eine Schichtdicke von $2 \cdot 10^{-5}$ cm noch ungenügend ist.

Die gesamte Reflexionskurve für Al auf Ag wurde von uns nach der allgemeinen Formel (1) für die Schichtdicke $d = 1 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet (Fig. 9). Wenn wir die gemessene Kurve mit der berechneten vergleichen, so finden wir eine gute Übereinstimmung im allgemeinen Verlaufe des Reflexionskoeffizienten (punktierte Kurve), nicht aber im Interferenzbilde. In unserem Falle sind die Interferenzen fast gar nicht bemerkbar, da das Aufdampfen der Schicht bei diesem Versuche aus geringer Entfernung geschah, so daß die Dicke der Schicht auf der reflektierenden Platte nicht gleichmäßig sein konnte. Außerdem ist für das Isolieren der einzelnen Maxima ein größeres Auflösungsvermögen nötig, weil in diesem Falle die Interferenzmaxima sehr dicht nebeneinander liegen.

Eine vollständige theoretische Behandlung der Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen, auf eine Unterlage aufgetragenen Schichten, liefert also Resultate, die mit experimentellen Ergebnissen innerhalb der Genauigkeit der Versuche vollkommen übereinstimmen.

Zum Schluß möchten wir Prof. Dr. P. I. Lukirsky für die Anregung zu diesem Thema und für wertvolle Ratschläge und Hinweise unseren besten Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer.

(Erste Mitteilung.)

Von **Tryggve Johansson** in Upsala.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1933.)

1. Es wird eine Methode beschrieben, die durch Biegung eines geeignet geschliffenen Kristalls *genaue, selektive* Fokussierung der Röntgenstrahlen ermöglicht. 2. Der Einfluß verschiedener physikalischer Faktoren auf die Schärfe der Spektrallinien wird diskutiert. 3. Der Einfluß der verschiedenen möglichen Abweichungen von der genauen Herstellung auf die fokalen Eigenschaften der Anordnung wird untersucht. 4. Die Eigenschaften eines auf der Methode beruhenden Spektrometers werden auseinandergesetzt, und ein gebautes Vakuumspektrometer wird beschrieben. 5. Es wird über einige erreichte Resultate berichtet.

Einleitung.

Der Vorschlag, selektive Fokussierung und damit große spektroskopische Intensität durch geeignete Biegung eines Kristallreflektors zu erreichen, stammt aus den ersten Jahren röntgenspektroskopischer Forschung. M. de Broglie wies auf eine bekannte Eigenschaft der logarithmischen Spirale hin, Gouy[1]) untersuchte die abbildenden Eigenschaften eines zylindrisch gebogenen Kristalls in der Richtung der Achse. Die praktische Prüfung der in der letzten Arbeit dargelegten Methode, die doch nicht viel für die Spektroskopie zu versprechen schien, ist neuerdings durch L. v. Hamos[2]) und Ising[3]) erfolgt.

Der naheliegende Gedanke einer formalen Übertragung der Anordnung bei einem gewöhnlichen Konkavgitter wurde zunächst durch die von Wagner[4]) hervorgehobene geometrische Unmöglichkeit des Verfahrens zurückgedrängt. Erst in der spätesten Zeit ist durch eine Arbeit von H. H. Johann[5]) das Interesse wieder auf diese Methode hingelenkt worden, neue Wege sind eröffnet und mit gutem Erfolg beschritten worden.

Johann zeigt, daß man, wenn auch nicht genaue, so doch genügende Fokussierung mit der in Fig. 1 schematisch dargestellten Anordnung erhält, sofern man sich auf kleinere Kristallöffnungen beschränkt. Der Kristall *ss*

---

[1]) M. Gouy, Ann. de phys. (9) **5**, 241, 1916.
[2]) L. v. Hamos, Naturwissenschaften **20**, 706, 1932.
[3]) G. Ising, K. Vet. Akad. Arkiv (B) **25**. 1932.
[4]) E. Wagner, Phys. ZS. **18**, 405, 1917.
[5]) H. H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931.

ist zum Radius $2r$ zylindrisch gebogen, und gegen einen Fokalzylinder mit dem Radius r, worauf sich gleichzeitig der photographische Film und eventuell der Brennfleck befinden, gedrückt. Aus der Figur ist leicht einzusehen, daß die Katakaustik ein durch den Punkt P gehender Kreiszylinder, und die Kurve der besten Fokalität der eben genannte Fokalzylinder sind. Die Spektrallinien werden gegen die kurzwellige Seite hin verbreitert, und zwar macht sich diese Störung am wenigsten in der Nähe von P, also im langwelligen Gebiet bemerkbar.

Es ist Johann auch gelungen, die experimentelle Durchführung seiner Methode in vorbildlicher Weise zu leisten. Beträchtliche Intensitäten wurden dabei erreicht.

Bald nach der Veröffentlichung dieser Arbeit wurde der nächste Fortschritt durch Frl. Y. Cauchois[1]) gemacht. Schon für mäßig harte Strahlen ist man mit dem Johannspektrometer auf so kleine Kristallöffnungen verwiesen, daß der Intensitätsgewinn unbedeutend wird. Frl. Cauchois beseitigte in eleganter Weise diese Schwierigkeit durch Verwendung eines gebogenen Glimmer- oder Gipskristalls als Transmissionsgitter (vgl. die gestrichelten Strahlen in Fig. 1). Dadurch gelangten die Spektrallinien wieder in das günstige Gebiet in der Nähe von P. Frl. Cauchois erhielt schon in einer recht provisorischen Aufstellung sehr schöne Aufnahmen.

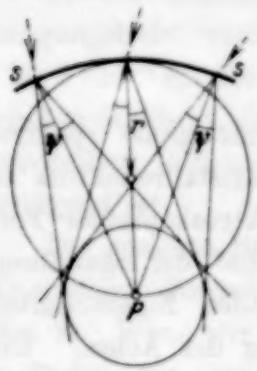


Fig. 1.

Vor einigen Monaten schlug Verfasser[2]) eine *genau fokussierende* Anordnung mit einem *geschliffenen und gebogenen* Kristall vor, die neben noch gesteigerter Intensität auch bezüglich der Linienschärfe einem gewöhnlichen Plankristallspektrometer gleichwertig sein dürfte. Im folgenden wird näheres über die Methode und einige mit einem inzwischen fertiggestellten Vakuumspektrometer gemachte Erfahrungen mitgeteilt.

Herleitung der Fokussierungsbedingungen.

Ein Kristall sei mit einem konkav zylindrischen Schliff, dessen Achse parallel der in Frage kommenden, reflektierenden Atomebenen orientiert ist, versehen (Fig. 2a). Der Radius ist R und die überall gleiche Dicke $2d$.

Dieser Kristall wird nunmehr in achsenparalleler Lage längs einer Zylinderfläche, der Fokalzylinder, mit dem Radius r gebogen. Die konkave

[1]) Y. Cauchois, Journ. de phys. (7) **3**, 320, 1932.
[2]) Tryggve Johansson, Naturwissenschaften **20**, 159, 1932.

Oberfläche erfährt dabei im allgemeinen eine Längskontraktion von der Größe $\varkappa$. Mit den in Fig. 2 benutzten Bezeichnungen wird

$$s' = s\,(1 - \varkappa) = cs$$

erhalten.

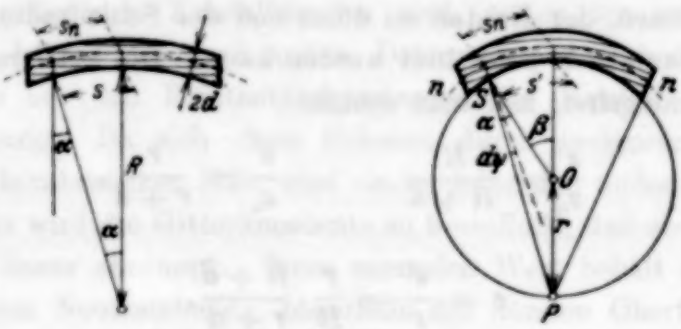


Fig. 2.

Für die Winkel α zwischen der Atomebenennormale und Oberflächennormale im Abstand s von der Kristallmitte, β, unter welchem das Bogenstück s' von der Fokalzylinderachse aus gesehen wird, ergeben sich:

$$\alpha = \frac{s}{R}, \qquad \beta = \frac{s'}{r} = \frac{cs}{r}.$$

Für den Winkel $\mathrm{d}\,\psi$ zwischen der Atomebenennormale im Punkte S und die Linie SP gilt ferner:

$$2\,\mathrm{d}\,\psi = \beta - 2\,\alpha.$$

Sobald $\mathrm{d}\,\psi = 0$, vereinigen sich alle Atomebenennormalen im Punkte P des Fokalzylinders, und alle Strahlen, die die Kristalloberfläche unter einem gewissen Winkel ψ treffen, werden, sofern die Braggbedingung

$$n\lambda = 2\,d\cos\psi$$

erfüllt ist, nach ein und demselben Punkt auf dem Fokalzylinder reflektiert. Werden die Ausdrücke für α und β eingesetzt, so lautet also die *allgemeine Fokussierungsbedingung*:

$$\mathrm{d}\,\psi = \frac{s}{2}\left(\frac{c}{r} - \frac{2}{R}\right) = \frac{s'}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{2}{cR}\right) = 0. \qquad (1)$$

Bezüglich des Wertes der Konstanten c lassen sich verschiedene Fälle unterscheiden.

Reine, elastische Biegung. Theoretische Untersuchungen von Voigt[1]) haben zu dem Ergebnis geführt, daß ein prismatischer Kristall, wenn seine

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **16**, 398, 1882.

Längsrichtung mit einer kristallographischen Symmetrieachse zusammenfällt, sich bei gleichmäßiger Biegung wie ein isotroper Körper verhält. Der Vorgang läßt sich also als „reine", d. h. gleit- und schubfreie Biegung beschreiben.

Für diese Biegungsart berechnet sich die Konstante c wie folgt: Es wird angenommen, der Kristall sei dünn und der Schleifradius R so groß, daß er als prismatisch betrachtet werden kann. Die mittlere Schicht nn ist dann dehnungsfrei, und man erhält:

$$\frac{s}{s_n} = \frac{R}{R+d}, \qquad \frac{s'}{s_n} = \frac{r}{r+d},$$

was

$$c = \frac{s'}{s} = \frac{r}{R} \cdot \frac{R+d}{r+d}, \tag{2}$$

$$\varkappa = \frac{d}{R} \cdot \frac{R-r}{r-d} \tag{2a}$$

ergibt. Wird (2) in (1) eingeführt, und

$$2r = R - \mathrm{d}R \tag{3}$$

gesetzt, so folgt:

$$\mathrm{d}\varphi = s' \frac{\mathrm{d}R - d}{(R+d)(R-\mathrm{d}R)}. \tag{4}$$

Für $\mathrm{d}\varphi = 0$ wird $\mathrm{d}R = d$, was die

Fokussierungsbedingung $\boxed{R = 2r + d}$ (5)

liefert. Kann die Kristalldicke vernachlässigt werden, vereinfacht sich diese Bedingung zu:

$$\boxed{R = 2r} \tag{5a}$$

Schiebung, plastische Biegung. Ist die Biegung von Schiebung begleitet, kann sie als aus einem Anteil reiner Biegung und einem Anteil Schiebung zusammengesetzt betrachtet werden. Ist der Biegungsanteil b, so wird in der Fokussierungsbedingung durch Einführung eines Wertes

$$c = 1 - b \cdot \varkappa$$

diesem Rechnung getragen.

Im Falle $b = 0$ ist der ganze Kristall dehnungsfrei, und der Vorgang wird als reine Gleitbiegung bezeichnet. Es gilt wieder die einfache Fokussierungsbedingung (5a).

Gleitbiegung kommt bekanntlich z. B. bei plastischer Verformung von Metalleinkristallen vor. Auch die von L. v. Hamos[1]) benutzten, sehr stark gekrümmten Steinsalzkristalle ($r = 38$ mm) dürften in irgendeiner Weise plastisch gebogen sein.

Die im elastisch gebogenen Kristall vorhandenen Deformationen. In einem frei gebogenen Kristallstreifen sind, außer der aufgezwungenen Krümmung, bekanntlich auch andere Deformationen vorhanden. Erstens besteht eine aus den Elastizitätskonstanten des Kristalls berechenbare Querkrümmung. Da sich diese indessen durch geeignete Einspannung weitgehend herabdrücken läßt, wird sie im folgenden außer acht gelassen.

Zweitens wird die Gitterkonstante so beeinflußt, daß sie mit der Tiefe im Kristall linear abnimmt. Ihren normalen Wert behält sie nur in der dehnungsfreien Neutralebene. Innerhalb der dünnen Oberflächenschicht, die bei der Reflexion in Frage kommt, kann sie allerdings als praktisch konstant betrachtet werden.

Verlauf schräger Strahlen. Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf Strahlen, die in einem „Normalschnitt" senkrecht zur gemeinsamen Zylinderachse verlaufen. Im folgenden werden auch die schrägen Strahlen

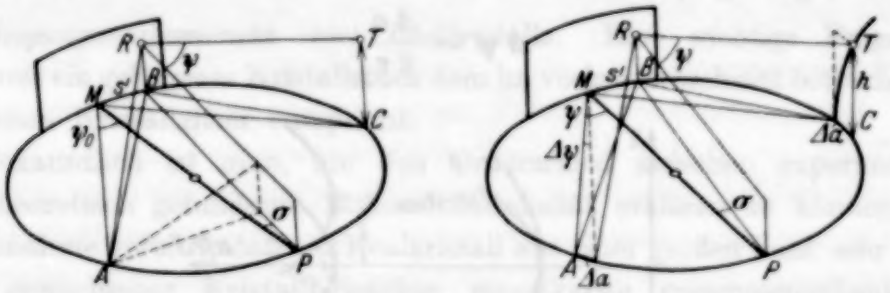


Fig. 3.

berücksichtigt, was mit einer Berechnung der Form einer Spektrallinie unter der Voraussetzung eines beliebig ausgedehnten Brennflecks gleichbedeutend ist.

Es wird angenommen, daß der Kristall beim Biegen genaue Zylinderform behält. Die Fokussierungsbedingung möge erfüllt sein. Alle in einem Normalschnitt verlaufenden Strahlen vom Punkte A (Fig. 3a) auf dem Fokalzylinder treffen also eine Atomebenennormale unter demselben Winkel ψ_0 und laufen nach Reflexion im Fokalpunkt C zusammen.

Zunächst wird ein Strahl aus A, der im Punkte R senkrecht über B den Kristall trifft, betrachtet. Der Punkt B sei durch den Winkel σ be-

[1]) L. v. Hamos, l. c.

stimmt. Man überzeugt sich leicht, daß dieser Strahl, sofern er nur reflektiert wird, nach dem Punkte T im Abstand h senkrecht über C gelangt. Für den Winkel ψ, unter welchem er die Atomebenennormale in R trifft, wird aus Fig. 3a der Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} \sin^2\psi &= \frac{H^2 + \cos^2\psi_0 \sin^2\psi_0}{H^2 \cos^2\psi_0}, \\ H &= \frac{h}{4r\cos\sigma} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

erhalten.

Es wird nunmehr angenommen, daß ein Stück des betrachteten Fokalkreises in der Umgebung des Punktes A mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2d}{n}\cos\psi$$

strahlt (Fig. 3b). Hält man also in (6) ψ konstant, so gibt der veränderliche Winkel ψ_0 darüber Aufschluß, von welchem Punkte im Normalschnitt der betreffende Strahl kommt. Setzt man:

$$\psi_0 = \psi - \Delta\psi,$$

so wird (vgl. Fig. 4):

$$\Delta\psi = \frac{\Delta a}{2r},$$

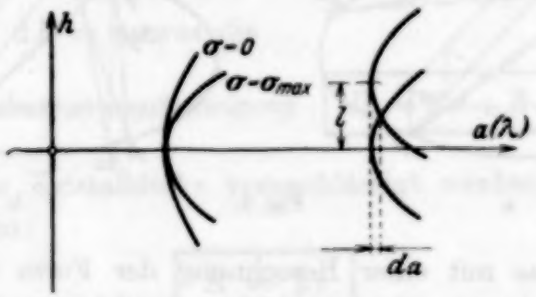


Fig. 4.

wo Δa der Abstand des strahlenden Punktes von A, in der Richtung vom Kristall fort positiv gerechnet, ist. Das entsprechende Linienelement (bei T) erfährt aber genau dieselbe Verschiebung. Unter der Voraussetzung, daß $\Delta\psi$ genügend klein ist, erhält man:

$$\left(\frac{h}{2r}\cdot\frac{1}{2\cos\sigma}\right)^2 = \frac{\Delta a}{2r}\sin 2\psi. \tag{7}$$

Eine Spektrallinie setzt sich also aus einer Schar Parabeln zusammen, die sich alle im Scheitelpunkt berühren, wie in Fig. 4 veranschaulicht ist.

Die verschiedenen Parabeln sind durch verschiedene σ charakterisiert, d. h. rühren von verschiedenen Generatrixen des zylindrischen Kristalls her. Der Krümmungsradius der Parabeln im Scheitelpunkt berechnet sich leicht zu:

$$\varrho_L = 4\,r\cos^2\sigma\sin 2\,\psi \cong 4\,r\sin 2\,\psi,$$

und es läßt sich also der doppelte lineare Abstand: Brennfleck (B)—Spektrallinie (F) einfach konstruieren (vgl. Fig. 5).

Ist die strahlende Fläche auch in die Höhe ausgedehnt, so werden mehrere in der h-Richtung verschobene Linien von der Form (7) übereinandergelagert (vgl. Fig. 4). Die hierdurch aufkommende Verbreiterung der Linien gegen die langwellige Seite berechnet sich, wieder aus (7) zu:

$$\frac{l^2}{8\,r\sin 2\,\psi\cos^2\sigma_{\max}} \cong \frac{l^2}{2\,\varrho_L},$$

wo l die effektive Höhe des Brennflecks ist. Durch zweckmäßige Abblendung ist es immer möglich, diese Verbreiterung in beliebig engen Grenzen zu halten.

Einfluß verschiedener physikalischer Faktoren auf die Linienschärfe.

Biegungsmechanismus eines Realkristalls. Eine wichtige Frage ist, inwieweit ein gebogenes Kristallstück dem im vorigen Abschnitt betrachteten gebogenen Kristallgitter entspricht.

Bekanntlich ist man, um den Unterschied zwischen experimentell und theoretisch gefundener Reflexionsintensität erklären zu können, auf die Annahme geführt, daß ein Realkristall aus einer großen Zahl sehr nahe ideal gewachsener Kristallblöckchen mosaikartig zusammengebaut ist. Sie sollen im Durchschnitt gegeneinander eine winzige Desorientierung haben, die als Ursache der beobachteten, gegenüber dem theoretisch berechneten Wert etwas zu großen Linienverbreiterung im Plankristallspektrometer angegeben wird.

Über die Größe dieser kleinen Bausteine ist zurzeit verhältnismäßig wenig bekannt. Bei Kristallen wie Steinsalz, die zu Präzisionswellenlängenmessungen ungeeignet sind, wird eine lineare Ausdehnung von 10^{-3} mm oder weniger angegeben[1]). Ausgewählte Kalkspatkristalle dagegen zeigen über makroskopische Spaltflächen keine merkliche Desorientierungsverbreiterung[2]).

[1]) Vgl. z. B. R. J. Havighurst, Phys. Rev. **27**, 882, 1926.
[2]) S. K. Allison, Phys. Rev. **41**, 1, 1932.

Eine solche Mosaikstruktur müßte offenbar zu Störungen im Biegungsmechanismus führen. Es liegt nahe, einen Extremfall, wo die ganze Nachgiebigkeit des Materials etwa in den Fugenstellen zwischen den einzelnen Kristallelementen ihren Sitz hat, zu betrachten. In diesem Falle, der als der für die Fokussierung ungünstigste anzusehen ist, könnte man den geschliffenen und gebogenen Kristall mit dem Multikristallspektrometer von du Mond und Kirkpatrick[1]) vergleichen. Man hätte mit einer Spaltweite von der Größe der linearen Ausdehnung der Kristallelemente und einer Anzahl der Kristalle ungefähr gleich der reflektierenden Breite des Kristalls dividiert durch diese Spaltweite zu rechnen. Bei dem eben besprochenen Seinsalztypus lägen also die Verhältnisse immer noch sehr günstig. Desorientierungsverbreiterung sowie natürliche Reflexionsbreite treten natürlich hier gleichgroß wie im Plankristallspektrometer auf.

Die Annahme der Mosaikstruktur stützt sich zurzeit nur auf indirekte Schlußfolgerungen. Es dürfte viel zu wenig über die offenbar vorhandenen Zwischenstrukturen der Kristalle bekannt sein, um überhaupt einige nähere Schlüsse rechtfertigen zu können.

Es ist in diesem Zusammenhang noch zu bemerken, daß gute Verhältnisse bei einem gebogenen Kristall natürlich nur dann erwartet werden können, wenn die Beanspruchung recht weit unter der Bruchgrenze liegt.

Strahlenberechnung in der Kristalloberfläche. Da die Atomebenen längs dem geschliffenen Kristall unter verschiedenen Winkeln aus der Oberfläche heraustreten, könnte eine Verbreiterung der Linien, der Strahlenbrechung zufolge, befürchtet werden. Eine Berechnung zeigt aber, daß diese Verbreiterung weit hinter dem Nachweisbaren zurückbleibt. Sie läßt sich übrigens für eine gegebene Ordnung der Reflexion durch eine winzige Korrektion des Schleifradius aufheben.

Eindringen kurzwelliger Strahlen in die Kristalloberfläche. Wie in allen Plankristallspektrometern mit Spalt vor dem Kristall wird auch bei der hier besprochenen Anordnung die Grenze der Verwendbarkeit wesentlich durch die, durch Eindringen kurzwelliger Strahlen in den nicht idealen Kristall bedingte einseitige Verbreiterung der Linien gebildet.

Die Verlagerung eines Linienelements, das aus der Tiefe x im Kristall stammt, wird durch den Ausdruck

$$d_x a = x \operatorname{tg} \psi$$

gegeben. Für die Randpartien gilt mit guter Annäherung derselbe Ausdruck.

---

[1]) J. du Mond u. H. Kirkpatrick, Phys. Rev. **35**, 136, 1930.

Der Intensitätsverlauf in der verbreiterten Linie wird durch

$$I(\mathrm{d}_x a) = I_0 e^{-2x[\mu/\cos\psi + E(\psi)]}$$

dargestellt. I_0 bedeutet hier die von der Oberfläche reflektierte Intensität, μ den Absorptionskoeffizienten, $E(\psi)$ den Extinktionskoeffizienten[1]). Mit abnehmendem Winkel ψ wird also die Verbreiterung entsprechender Grade herabgesetzt. Der Versuch, auch den geschliffenen Kristall in Frl. Cauchois' Anordnung zu benutzen, liegt nahe. Auch die Möglichkeit, den Kristall in einer Richtung mit kleinerer Gitterkonstante zu schleifen, ist bei mäßig harten Strahlen zu beachten.

Einfluß von ungenügender Innehaltung der Fokussierungsbedingung auf die fokalen Eigenschaften der Anordnung.

Alle auftretenden Abweichungen von der Fokalitätsbedingung lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Radiusfehler, Orientierungsfehler, Abweichungen von der Zylinderform.

Radiusfehler. Bei der folgenden Untersuchung über den Einfluß eines Radiusfehlers auf die fokalen Eigenschaften des geschliffenen und gebogenen Kristalls wird er dem Kristall zugeschrieben.

Zweckmäßigerweise geht man von der Gleichung (4) aus. Sie läßt sich nach geeigneter Näherung (Kristalldicke $d = 0$) als

$$\mathrm{d}\psi = s' \frac{\mathrm{d}R}{R(R - \mathrm{d}R)} \tag{8}$$

schreiben, wo der Winkel $\mathrm{d}\psi$ die durch den Schleiffehler $\mathrm{d}R$ herbeigeführte Richtungsabweichung des Atomebenennormals und also auch des von seinem Fußpunkt reflektierten Strahles bedeutet[2]). Es ist aber die entsprechende Verschiebung eines Linienelementes durch den Ausdruck

$$\mathrm{d}a = 2r\,\mathrm{d}\psi = (R - \mathrm{d}R)\,\mathrm{d}\psi$$

gegeben (vgl. Fig. 5), womit:

$$\frac{\mathrm{d}a}{s'} = \frac{\mathrm{d}R}{R}.$$

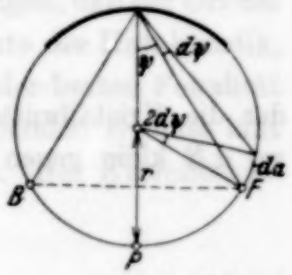


Fig. 5.

[1]) In den beiden letzten Gleichungen ist die Abhängigkeit der Gitterkonstante (und damit auch ψ) von x außer acht gelassen. Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit ergibt sich, daß die Verbreiterung vermindert wird, doch ist der Effekt so klein, daß er praktisch ohne Bedeutung sein dürfte.

[2]) Man überzeugt sich leicht, daß die Berücksichtigung der Kristalldicke zum Ersatz von $\mathrm{d}R$ durch $\mathrm{d}R + d$ in den Endformeln führt. Wird also $\mathrm{d}R$ allgemein als die Abweichung vom richtigen Radius betrachtet, so behalten die folgenden Gleichungen auch für diesen Fall ihre Gültigkeit.

Es ergibt sich also auf dem berechneten Fokalzylinder (r) eine symmetrische Linienverbreiterung, deren Größe proportional der Kristallöffnung ist. Der Proportionalitätsfaktor ($\mathrm{d}R/R$) ist einfach der prozentuale Fehler im Schleifradius.

Offenbar schneiden sich aber die Strahlen irgendwo außerhalb des Zylinders (r). Wie unten gezeigt werden soll, haben sie eine Einhüllende, die Katakaustik. Es wird eine synthetische Methode benutzt, und die Betrachtungen beschränken sich auf den Normalschnitt.

Die Kurve der besten Fokalität. Der Punkt F', wo die Strahlen im Grenzfalle einer sehr kleinen Öffnung ihren Fokalpunkt haben, ist offenbar der Punkt bester Fokalität. Sein geometrischer Ort möge bei variablem ψ die *Kurve der besten Fokalität* oder schlechtweg die *Fokalkurve* genannt werden.

Fig. 6.

Aus Fig. 6, die dem Fall positiver $\mathrm{d}R$ entspricht, ergibt sich einfacherweise:

$$\left.\begin{aligned} A_\psi + D_\psi &= 2r\cos\psi, \\ \frac{A_\psi}{D_\psi} &= \frac{\mathrm{d}R}{R}, \end{aligned}\right\}$$

woraus:

$$D_\psi = 2r\frac{1}{1+\frac{\mathrm{d}R}{R}}\cos\psi.$$

Die Fokalkurve ist also ein Kreis mit dem Durchmesser:

$$D = 2r\cdot\frac{1}{1+\frac{\mathrm{d}R}{R}}, \tag{9a}$$

der die Kristallmitte berührt. Für den praktisch vorkommenden Fall, wo $\mathrm{d}R$ klein gegen $2r$ ist, gilt mit guter Annäherung:

$$D = 2r - \mathrm{d}R. \tag{9}$$

Ist $\mathrm{d}R$ negativ, so wird in entsprechender Weise ein Kreis mit dem Durchmesser

$$D = 2r + \mathrm{d}R \tag{10}$$

genau erhalten.

Krümmungskreis der Katakaustik. Es ist von besonderer Wichtigkeit, den Krümmungskreis der Katakaustik im Punkte F zu kennen. Bei konstant gehaltener Kristallöffnung ist, wovon man sich leicht überzeugt, die auf

dem Fokalkreis mit dem Radius $\frac{1}{2}D$ beobachtete Verbreiterung der Linien gegen kürzere Wellenlängen diesem Krümmungsradius sehr nahe direkt proportional.

Zunächst ist klar, daß der Krümmungsmittelpunkt auf der Linie $F'P'$ (Fig. 7), die senkrecht auf dem Mittelstrahl steht, liegen muß. Wird ferner der Kreis, der den Halterkreis im Punkte F berührt, und dessen Mittelpunkt O'' auf $F'P'$ liegt, betrachtet, so findet man folgendes: Für den Grenzfall unendlich kleiner Kristallöffnung werden die vier kleinen Kreisbogen aF, bF, ce und de gleich. Die verschiedenen in der Nähe von F' gehenden Strahlen lassen sich also durch Gleiten einer Linie konstanter Länge im betrachteten Kreis darstellen. Die Einhüllende dieser Linienschar, die im fraglichen Falle offenbar mit dem gesuchten Krümmungskreis identisch ist, beschreibt einen Kreis durch F' mit dem Mittelpunkt in O''.

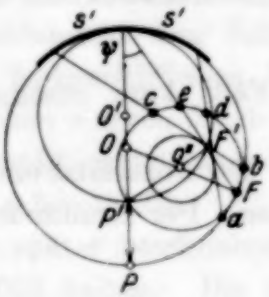


Fig. 7.

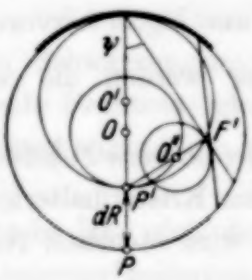


Fig. 8.

Evolute der Katakaustik. Es ist nunmehr leicht zu zeigen, daß der Ort des Schnittpunktes der Linien $F'P'$ und OF, also die Evolute der Katakaustik, ein Kreis mit dem Mittelpunkt in O ist, der die Kurve der besten Fokalität in P' berührt (Fig. 8). Mit Hilfe der leicht einzuzeichnenden Evolute läßt sich der Krümmungskreis am einfachsten konstruieren. Der Krümmungsradius berechnet sich ebenfalls leicht zu

$$\varrho_F = \mathrm{d}R \sin \psi.$$

Für sein Verhältnis V zum entsprechenden Radius der Katakaustik ϱ_J im Johannspektrometer wird

$$V = \frac{\varrho_F}{\varrho_J} = \frac{\mathrm{d}R}{2r} \tag{11}$$

leicht erhalten (vgl. z. B. Fig. 1).

Funktionsform der Katakaustik. Die eben besprochenen Eigenschaften der Katakaustik reichen aus, ihre Funktionsform zu berechnen. Es ergibt sich eine Zykloide, dieselbe Kurve, die ein an einem Kreisbogen reflektiertes Lichtstrahlenbündel einhüllt.

Fig. 9.

Es sei noch bemerkt, daß die Katakaustik mit der in Fig. 9 für $\frac{\mathrm{d}R}{R} = \pm\frac{1}{3}$ dargestellten Einhüllenden der Atomebenennormalen übereinstimmt.

Schlußfolgerungen. Bei vorhandenem Radiusfehler $\mathrm{d}R$ soll, zum Zweck voller Ausnutzung der fokalen Eigenschaften der Anordnung, auf den Kreis der besten Fokalität einjustiert werden. Über die Güte der Fokussierung gibt dann der Krümmungsradius der Katakaustik vollständigen Aufschluß. Die mit Kenntnis von $\mathrm{d}R$ und dem Kristallhalterradius r leichte Konstruktion dieser beiden Kreise geht aus Fig. 8 hervor.

Hierunter werden die wichtigsten Fälle kurz auseinandergesetzt:

1. Fall der genauen Fokalität: $\mathrm{d}R = 0$. Der Fokalkreis und die Evolute fallen mit dem Kristallhalterkreis zusammen. Der Krümmungsradius der Katakaustik wird identisch Null.

2. Johannfall: $\mathrm{d}R = +\infty$. Es ist:

$$\lim_{\mathrm{d}R \to +\infty} \frac{\mathrm{d}R}{R} = 1.$$

In (9a) eingesetzt liefert dies den früher angegebenen Kreis der besten Fokalität durch 0. Die Evolute schrumpft im Punkte O zusammen, was sogleich die kreisförmige Katakaustik gibt.

3. Alle übrigen Fälle des konkav geschliffenen und gebogenen Kristalls sind durch das zugehörige, endliche, positive oder negative $\mathrm{d}R$ restlos gekennzeichnet. Sie liegen zwischen den Grenzen Johannfall ($\mathrm{d}R = +\infty$) und dem ungebogenen zum Radius r geschliffenen Kristall ($\mathrm{d}R = r$). Die Radien der beiden maßgebenden Kreise sind den Gleichungen (9), (9a) und (10) zu entnehmen.

Unter Berücksichtigung der besprochenen Proportionalität mit dem Krümmungsradius ϱ_F läßt sich aus dem Verhältnis V [Gleichung (11)] und

den von Johann[1]) angegebenen Ausdrücken Form und Ausdehnung einer Linie am einfachsten berechnen. Man erhält für die maximale Verbreiterung

$$\Delta a_{max} = V \cdot \frac{(2s')^2}{16r} \operatorname{tg} \psi,$$

wo $2s'$ die wirksame Öffnung des Kristalls ist. Der Intensitätsverlauf innerhalb der Linie wird durch

$$\left.\begin{aligned} J(\Delta a) &= \frac{k}{2\sqrt{c}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Delta a}}, \\ c &= V \cdot \frac{\operatorname{tg} \psi}{16r}, \end{aligned}\right\}$$

wiedergegeben, wo k die pro Längeneinheit der wirksamen Kristallöffnung reflektierte Intensität ist. Die beiden letzten Gleichungen sind in Fig. 10 für einen konkreten Fall, Cl $K\alpha$ in erster Ordnung (14 X-E./mm) und Cu $K\alpha$ in dritter Ordnung (4,5 X-E./mm) mit 30 mm breitem Quarzkristall und $2r = 500$ mm dargestellt.

$V = 1$ entspricht dem Johannfall, $V = 0{,}2$ einem der Deutlichkeit halber, grob fehlgeschliffenem Kristall. Im Schwärzungsmaximum sind die theoretischen Kurven durch 0,05 mm breite Rechtecke gleicher Fläche und Schwerpunkt ersetzt, was eine bessere Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse geben durfte.

Mit den später beschriebenen Hilfsmitteln läßt sich der Faktor V unterhalb 0,002 halten. Die maximale Linienverbreiterung wird dann im betrachteten Falle 0,001 mm, was praktisch belanglos ist. Für kleinere ψ liegen die Verhältnisse noch günstiger.

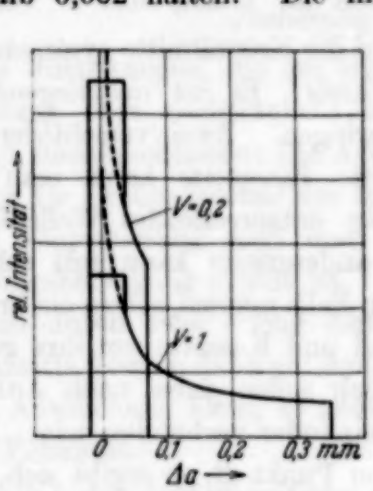


Fig. 10.

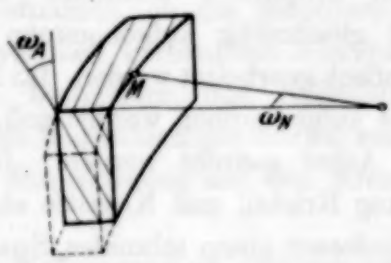


Fig. 11.

Orientierungsfehler. Die Abweichungen von der Forderung, daß die Atomebenen in dem geschliffenen Kristall parallel dessen Achse verlaufen

[1]) H. H. Johann, l. c. Die folgenden Gleichungen lassen sich natürlich auch direkt aus Größe und Lage des Krümmungskreises ableiten.

sollen, werden zweckmäßig in die in Fig. 11 angegebenen Komponenten ω_N und ω_A zerlegt (M ist die Mitte des Kristalls). Die Forderung: ω_N genügend klein, läßt sich unschwer erfüllen. Eine mäßige Abweichung übt kaum einen Einfluß auf die Meßgenauigkeit aus.

Größere Schwierigkeiten bietet die Forderung: ω_A genügend klein, d. h. innerhalb einiger Winkelminuten. (Diese Forderung entspricht einer der gewöhnlichen Justierungen im Plankristallspektrometer.) Es ist jedoch gelungen, diese Schwierigkeiten in befriedigender Weise zu lösen. Durch Verwendung eines konisch geschliffenen Kristallhalters lassen sich zudem mäßige Abweichungen kompensieren.

Abweichungen von der Zylinderform. Alle übrigbleibenden Herstellungsfehler können als mehr oder weniger unregelmäßige Abweichungen von der Zylinderform bezeichnet werden. Sie bedingen unregelmäßige Verbreiterung, Aufspaltung usw. der Spektrallinien. Die vorhandenen Kompensationsmöglichkeiten dürften praktisch ohne Bedeutung sein, weshalb man in dieser Hinsicht auf größte Sorgfalt bei der Herstellung achten muß.

Eigenschaften eines auf der Methode beruhenden Spektrometers.

Spaltlosigkeit, Bewegung. Das erste Merkmal eines Spektrometers mit fokussierendem Kristall ist, daß es ohne Spalt arbeitet. Von allen Strahlen, die den Kristall treffen, werden diejenigen, die der Braggbedingung genügen, ausgewählt, und nach Reflexion im Fokalpunkt F vereinigt.

Sie gehen auch durch den in bezug auf die Kristallmitte symmetrischen Punkt B (vgl. Fig. 5) auf dem Fokalkreis. Es ist naheliegend, den Brennfleck in diesem Punkte unterzubringen. Zwei verschiedene Anordnungen kommen hierbei in Betracht: Einerseits kann man einen breiten Brennfleck benutzen, wobei ein entsprechendes Wellenlängengebiet gleichzeitig aufgenommen wird, andererseits kann mit scharfem Brennfleck gearbeitet werden. Im letzteren Falle müssen, sofern ein breiteres Gebiet aufgenommen werden soll, Kristall und Kassette um ihre gemeinsame Achse gedreht werden. Gewöhnlich sollen dabei nach Johanns Vorgang Kristall und Kassette starr miteinander verbunden sein. Bringt man indessen einen schmalen Spalt in den Punkt B, so ergibt sich, wenn nur der Kristall bewegt wird, die doppelte Dispersion.

Dispersion, Auflösung. Die lineare Dispersion ist (bei der spaltlosen Anordnung) genau dieselbe wie im Braggspektrometer mit demselben Radius. Es kommen zweckmäßigerweise nur relative Messungen gegen präzisionsbestimmte Standardlinien in Betracht.

Das Auflösungsvermögen des geschliffenen und gebogenen Kristalls ist, genaue Herstellung vorausgesetzt, wesentlich durch die Eigenschaften des Kristallmaterials bedingt. Es läßt sich am besten durch die *äquivalente Spaltweite* e, die ein Plankristallspektrometer mit dem fraglichen Kristall und demselben Auflösungsvermögen höchstens haben kann, ausdrücken.

Intensität. Als Instrumentkonstante der Intensität kann die Größe Intensität I pro Einheit des zur Abbildung gelangten Winkelgebietes angegeben werden[1]). Als Einheit wird die Intensität J_P eines Plankristallspektrometers unter vergleichbaren Verhältnissen[2]) angenommen. Es ergibt sich somit:

$$J = J_P \cdot \frac{2s}{e},$$

wo $2s$ die Kristallöffnung, e die äquivalente Spaltweite ist.

Der Faktor $2s/e$ kann offenbar sehr hohe Werte annehmen. Die obige Gleichung ist natürlich nicht unmittelbar auf jeden vorkommenden Fall anwendbar. Im Plankristallspektrometer wird ja teils mit größeren Spaltweiten als e gearbeitet, teils kommt gleichzeitig ein größeres Winkelgebiet zur Aufnahme.

Mit dem Johannspektrometer verglichen bietet die hier beschriebene Anordnung hinsichtlich der Intensität den Vorteil, daß viel größere Kristallöffnungen ausgenutzt werden können.

Justierung des Instruments.

Die Justierungen, die am Spektrometer vor dem Gebrauch (bei der Herstellung oder nachträglich) ausgeführt werden müssen, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Achsen des Kristallhalters und der Kassette sollen in die Drehungsachse des Instruments gebracht werden. Nach erstmaliger Einjustierung zeigt eine Fokalaufnahme, ob die geforderte Fokussierungsbedingung erfüllt ist. Eine eventuell vorhandene Abweichung läßt sich durch zwei solche Aufnahmen bestimmen, und Kristallhalter und Kassette können dann auf den richtigen Radius nachgeschliffen werden. Ist die Abweichung klein, so genügt die Einjustierung auf den Kreis der besten Fokalität.

Einfluß der Justierungsfehler auf die Meßgenauigkeit. Es soll im folgenden der Einfluß kleiner Abweichungen von der genauen Einjustierung

[1]) Vgl. H. H. Johann, l. c.

[2]) Es werden gemeint: Gleicher Kristall und Strahlenweg, Spaltweite e und gleichförmige und in beiden Fällen gleiche Intensität der vom Perspektivitätszentrum kommenden Strahlung.

auf die Länge der auf der Platte gemessenen Strecke a zwischen zwei Linien untersucht werden. Dabei wird von den axialen Winkelkomponenten, die wenig zu den Fehlern in a beitragen und leicht justierbar sind, abgesehen. Ferner wird angenommen, daß der Schleifradius der Kassette mit dem Fokalradius genügend übereinstimmt.

Aus Fig. 12 geht zunächst hervor, daß eine Verdrehung des Kristalls um seine Mitte ohne Einfluß auf a ist.

Für den Einfluß Δa einer Parallelverschiebung Δr aus der geforderten Lage auf dem Fokalkreis ($a \to a'$ in Fig. 13) erhält man:

$$\Delta a \simeq \frac{\Delta r}{r} \cdot a + \Delta r [\operatorname{tg} \psi - \operatorname{tg} (\psi - \Delta \psi)]$$

$$\simeq \frac{\Delta r}{r} \cdot a + \Delta r \frac{\mathrm{d} \operatorname{tg} \psi}{\mathrm{d} \psi} \Delta \psi,$$

$$= a \Delta r \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{2 r \cos^2 \psi} \right].$$

Es ergibt sich also:

$$\frac{\Delta a}{a} < \frac{\Delta r}{r} \cdot \frac{3}{2 \cos^2 \psi}. \tag{12}$$

Aus Fig. 13 geht weiter hervor, daß der durch eine Verdrehung ($a \to a''$) entstandene Fehler jedenfalls kleiner sein muß als der durch eine volle

Fig. 12.

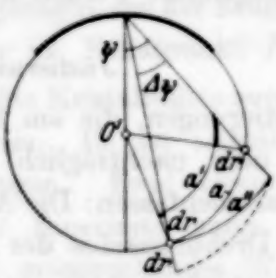


Fig. 13.

Verschiebung um das dabei größte beobachtete Δr herbeigeführte. Wird also die Kassette einfach dadurch einjustiert, daß man ihren Radius, von der in den Fokalkreismittelpunkt einjustierten Drehungsachse gemessen, innerhalb Δr dem Abstand Kristallhaltermitte—Drehungsachse gleichmacht, so liegt der Fehler in a jedenfalls unter Δa in Gleichung (12). Mit Quarzkristall: $r = 250$ mm und $\psi < 80^0$ ($n \lambda > 1500$ X-E.) muß z. B., sofern $\frac{\Delta a}{a} < 0{,}001$ sein soll, $\Delta r < 0{,}01$ mm betragen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, läßt sich diese Justierung mit noch größerer Genauigkeit unschwer ausführen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß alle Justierungen in der Radialebene mittels Fokalaufnahmen und Messungen von Abständen von der Drehungsachse genau ausgeführt werden können.

Beschreibung eines gebauten Vakuumspektrometers.

Konstruktion und Aussehen eines in der Werkstatt des hiesigen Physikalischen Instituts besonders für Prüfzwecke gebauten Vakuumspektrometers gehen aus den Fig. 14 bis 17 hervor.

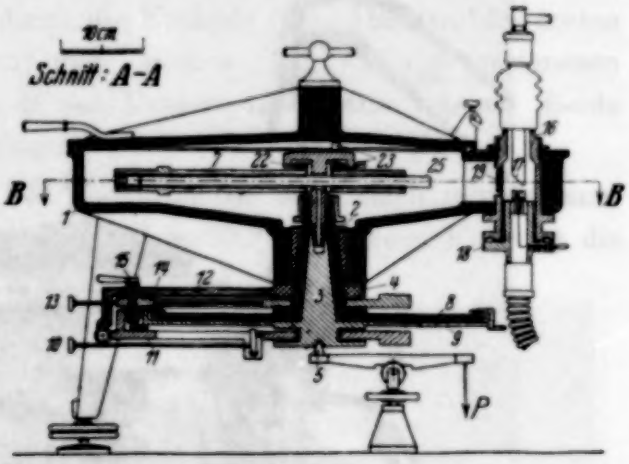


Fig. 14a.

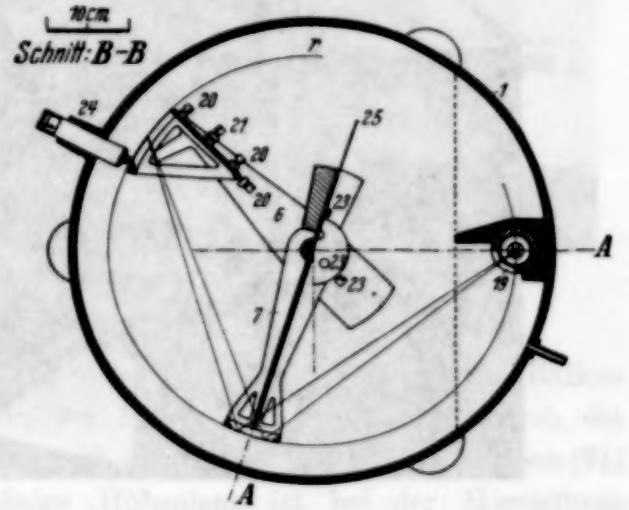


Fig. 14b.

Aufbau. In Fig. 14a ist ein Vertikalschnitt, in Fig. 14b ein Horizontalschnitt durch das Instrument halbschematisch gezeigt. Das mit Schwarz bezeichnete gußeiserne Gehäuse (1) ist in großen Zügen von der bei Vakuumspektrometern üblichen Form. Durch dessen Boden sind zwei Konusse, ein äußerer aus Stahl (2) und ein innerer aus Phosphorbronze (3) in eine Büchse aus Phosphorbronze (4) eingeführt. Sie sind vermittelst einer in allen Richtungen frei beweglichen Spitze (5) durch das passende Gewicht P aufgedrückt.

Der äußere Konus trägt den Kassettenarm (6), der innere den Kristallarm (7). Beide Arme sind aus Leichtmetall angefertigt und mit Gegengewichten ausbalanziert. Außerhalb des Spektrometergehäuses tragen der Kassettenkonus eine Skale (8) (die gegen einen nicht eingezeichneten festen Index abgelesen werden kann), und der Kristallkonus vier gegeneinander senkrechte Arme (9) mit über der Skale spielenden Indexen.

Mittels der Arretierungschraube (10) kann der Kristallkonus fest mit dem Arm (11) verbunden werden. Dieser Arm trägt am äußeren Rand eine Tangentenverzahnung, in der eine durch den Arm (12) starr mit dem Gehäuse verbundene Triebschraube eingreift. In gleicher Weise kann der Kassettenkonus durch die Arretierungsschraube (13) mit dem Arm (14)

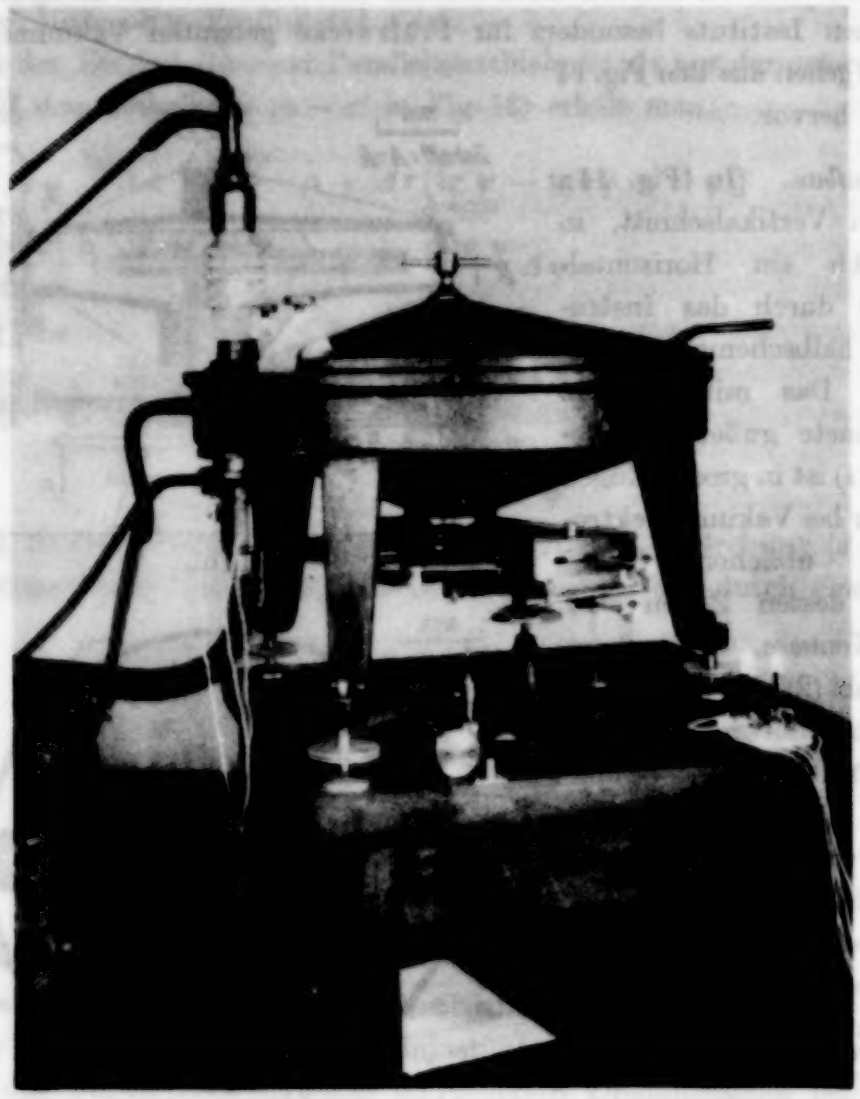


Fig. 15.

verbunden werden. In diesen Arm ist der mit festen Endbacken versehene Stahlbolzen (15), der durch passende Aufschlitzungen in (11) und (12) geführt ist, eingeschraubt. In einer aus der Figur leicht verständlichen Weise wird, sobald der Bolzen nach links zugezogen wird, die Bewegung auf beide Arme übertragen. Wird er dagegen nach rechts zugezogen, so

wird der Kassettenkonus arretiert und die Bewegung nur vom Kristallarm ausgeführt.

Röntgenröhre. Ein sektorförmiges Stück des Gehäuses ist dachförmig abgedeckt und mit einer in geeigneter Weise verstärkten Bohrung versehen, in welche die Röntgenröhre (16) eingeführt ist. Hierdurch wird erreicht, daß der Brennfleck (17) auf den Fokalkreis (r) verlegt werden kann.

Diese Befestigungsart ist durch die eigenartige Konstruktion der Röhre, die nur zwei Konusse trägt, ermöglicht. Das Evakuieren geschieht in der aus Fig. 13 ersichtlichen Weise durch die Kathode (18). Die Strahlen treten durch eine horizontale, schlitzförmige Blende (19), die mit geeigneten Folien abgedeckt werden kann, in den Untersuchungsraum hinaus. Beide Elektroden sind mit einer kräftigen Kühlvorrichtung versehen.

Justierungsvorrichtungen. Der Kassettenarm ist einfach mittels einer konischen Büchse auf den Konus (2) aufgesetzt. An seinem Ende ist die

Fig. 16.

Kassette auf einen in den Figuren nicht sichtbaren, prismatischen Balken aufgelegt. Die Justierungen in der Horizontalebene werden durch die drei Schrauben (20) ausgeführt, wonach die Kassette mit den Schrauben (21) festgeklemmt wird. Die richtige Höhenlage ist bei der Herstellung vorgesorgt.

Der Kristallarm ist dem konischen Stahlring (22) vermittelst der drei Schraubenpaare (23) allseitig justierbar aufgehängt. Mit dieser Anordnung wird der Kristallhalter in wünschenswerter Weise kräftefrei.

Sowohl Kassette als Kristallhalterfläche sind aus Stahl. Sie sind in einer Metallschleifmaschine zum geforderten Radius genau geschliffen

und zugleich mit einer feinen Ritze (*r* in Fig. 17) versehen, der beim Justieren über die Lage der Zylinderachse Auskunft gibt. Im Spektrometergehäuse ist weiter ein Konus (24) vorgesehen. Hier kann ein empfindlicher Fühlhebel (Hierth-Minimeter) fest eingeschraubt werden (vgl. Fig. 16), womit sich die Radien auf ein paar tausendstel Millimeter einjustieren lassen.

Wird das Minimeter durch ein Mikroskop ersetzt, lassen sich, durch Visieren auf die eben genannten Ritzen, die Zylinderachsen in die durch den Kristall bzw. die Kassettenmitte und die Drehungsachse gehende Ebene einjustieren. Die Justierung in eine dazu senkrechte Ebene wird mit einer Libelle ausgeführt.

Ausblendung. Die wichtigste von den Blenden, die schon im Johanninstrument vorhanden war, ist die mit (25) bezeichnete. Sie schirmt erstens alle direkten Strahlen von der Kassette ab, ferner dient sie zur symmetrischen Abblendung der Randpartien des Kristalls.

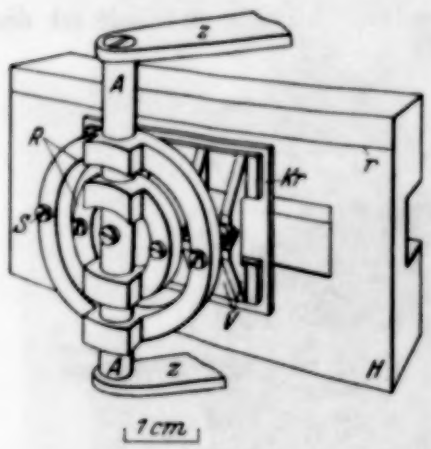


Fig. 17.

Der schädliche Einfluß der Streustrahlung wird durch geeignete Abdeckung der Kassette herabgedrückt.

Kristallhalter. An den Kristallhalter müssen besonders hohe Forderungen gestellt werden. Damit die Biegung gleichmäßig erfolgt, muß eine gute Druckverteilung herrschen. Fig. 17 stellt die bisher mit gutem Erfolg benutzte Konstruktion dar.

Der Kristall *Kr* wird von dem aus Federstahl gefrästen Druckverteiler *V* gegen den geschliffenen Stahlzylinder *H* gepreßt. Der Druck auf *V* wird von den in den ringförmigen Hebelarmen *R* und der Achse *A* befestigten fünf Schrauben *S* ausgeübt. Damit ungleichmäßige Spannungen in der Zylinderfläche nicht auftreten, ist die den Druck aufnehmende Achse *A* mittels der Schienen *Z* etwa 7 cm nach der Drehungsachse hin am Kristallarm befestigt. Die Einspannung der benutzten Quarzkristalle mit dieser Vorrichtung hat sich als dauerhaft und genau reproduzierbar erwiesen.

Kristalle. Es ergaben sich zunächst einige Schwierigkeiten, einen gut schleif- und polierbaren und zugleich nicht zu spröden Kristall zu finden. Ein erster Versuch mit einem im hiesigen Physikalischen Institut angefertigten Kalkspat (Dicke 1 mm, effektiver Biegungsradius 500 mm), führte zum Bruch.

Als gut geeignet hat sich Quarz erwiesen. Die bei den hier mitgeteilten Aufnahmen benutzten zwei Kristalle sind von der Firma B. Halle Nachf., Berlin hergestellt[1]). Sie haben die Dimensionen: Dicke 0,5 mm, Länge 30 mm, Höhe 17 mm. Sie halten die Biegung gut aus, auch wenn sie etwas schräg eingespannt werden.

Einige erhaltene Resultate.

Einen Anhalt über die mit diesen Hilfsmitteln erreichte Intensität gibt eine Aufnahme des Cu $K\alpha$-Dubletts mit 20 mm breitem Quarzkristall in *dritter* Ordnung (Fig. 20). Es wurde ohne Bewegung mit unscharfem Brennfleck bei etwa 30 kV und 20 mA gearbeitet. 20 μ Al und 45 cm Luft befanden sich im Strahlengang. Auf Eastman Process-Film wurden gut exponierte Aufnahmen in 5 sec erhalten. Mit dem Braggspektrometer, unter gleichartigen Bedingungen verglichen, zeigt die verwendete Anordnung

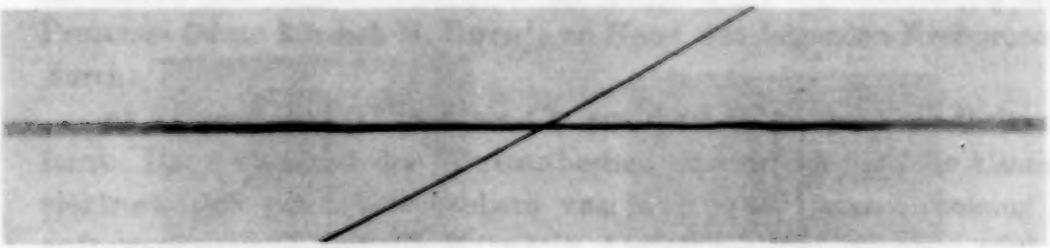


Fig. 18.

also viel mehr als hundertfache Intensitätssteigerung. Das scharfe Dublett ist auch am Fluoreszenzschirm leicht zu beobachten.

Beim Vergleich der Linien mit den in den wohlbekannten Präzisionsinstrumenten des hiesigen Instituts aufgenommenen lassen sich keine Fokussierungsfehler nachweisen. Bezüglich der Güte der Fokussierung und Schärfe der Linien wird auf die Fig. 18 bis 21 hingewiesen. Sie zeigen:

Fig. 18. Vergrößerung 1,5 mal. Eine Fokalaufnahme mit Cu $K\beta_1$ in dritter Ordnung. Der feine Strich quer über die Aufnahme ist die Schnittlinie der Kassettenfläche mit der Aufnahmeplatte. Die gleichförmige Intensitätsverteilung im Strahlenbündel ist auffallend. Die Linienbreite im Fokalpunkt entspricht der natürlichen Breite der Cu $K\beta_1$-Linie.

---

[1]) Ich ergreife die Gelegenheit, an dieser Stelle der Firma B. Halle Nachf. für ihr bereitwilliges Entgegenkommen bei der Ausarbeitung einer geeigneten Schleifmethode herzlichst zu danken.

Fig. 19. Vergrößerung 1,5 mal. Cu $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$ und Zn $K\alpha_1\alpha_2$ in dritter Ordnung (Messing als Antikathode). Hier sind Kristall und Kassette während der Aufnahme bewegt worden. Eine Millimeterskale ist vor der Exponierung auf den Film einkopiert, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, wegen etwaiger Dehnungen des Films beim Entwickeln usw. zu korrigieren.

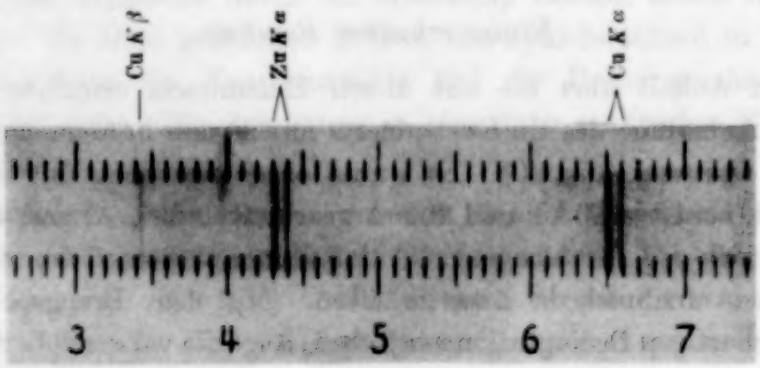


Fig. 19.

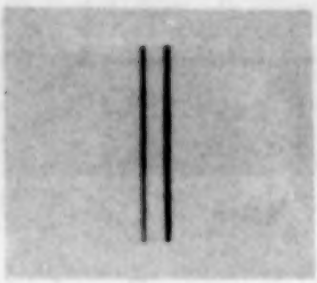


Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 20. Vergrößerung dreifach. Cu $K\alpha_1\alpha_2$ in dritter Ordnung.

Fig. 21. Vergrößerung dreifach. Cu $K\alpha_1\alpha_2$ in vierter Ordnung. Das abweichende Intensitätsverhältnis der $\alpha_1\alpha_2$-Linien ist auf ungleichförmige Intensitätsverteilung im Brennfleck zurückzuführen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Manne Siegbahn, für seine hilfreiche Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1933.

Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide.

Von **Wilhelm Klemm** in Hannover.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. März 1933.)

Es wird der Einfluß einseitiger Polarisation für die Berechnung der ultravioletten Absorptionsbanden diskutiert. Die Ergebnisse sind mit der Annahme, daß der Absorptionsakt *im Innern des Gitters* stattfindet, verträglich.

1. Zur Deutung der von Pohl und Mitarbeitern gefundenen ultravioletten Absorptionsbanden von Ionenkristallen wie NaCl nahm man bisher allgemein an, daß es sich um den Vorgang

$$Na^+ + Cl^- + h\nu = Na + Cl$$

im Innern des Gitters handelt. Eine quantitative Neuberechnung dieses Prozesses führte kürzlich M. Born[1]) an Hand des folgenden Kreisprozesses durch:

a) Es wird ein Na^+ und ein Cl^- aus dem Gitter ins Unendliche entfernt. Dafür ist außer der Coulombschen Energie (ψ) noch die klassisch-elektrostatisch nicht berechenbare van der Waalssche Anziehung (A) aufzuwenden, während die Bornsche Abstoßung (B) gewonnen wird.

b) Die isolierten Ionen werden neutralisiert; aufzuwenden ist die Elektronenaffinität (E) des Cl, gewonnen wird die Ionisierungsspannung (I) des Na.

c) Die Atome werden wieder in das Loch im Gitter eingesetzt, wobei die dem Anteil A entsprechende Energie A' gewonnen wird, B' aufzuwenden ist.

Die insgesamt durch das Lichtquant zu leistende Arbeit ist also

$$h\nu_{ber.} = \psi + A - B + E - I - A' + B'.$$

Born setzt näherungsweise $A - B = A' - B'$, so daß $h\nu_{ber.} = \psi + E - I$ wird, und vergleicht die so berechneten $h\nu$-Werte mit den gefundenen. Da die berechneten $h\nu$-Werte um mehr als 30% zu groß sind (vgl. auch Tabelle 1, S. 532), schließt Born, daß „die Erklärung des Absorptionsprozesses durch die Annahme der Neutralisation zweier Nachbarionen im Kristallgitter nicht richtig sein kann". Zu den richtigen $h\nu$-Werten führt dagegen bei dieser Art der Berechnung die Annahme, daß eine Neutrali-

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **79**, 62, 1932.

sation eines Ionenpaares an einer inneren Oberfläche stattfindet, für die auch sonst einige Beobachtungen zu sprechen scheinen. Born weist jedoch mit Nachdruck darauf hin, daß dieser Erklärungsversuch in verschiedener Beziehung sehr große Schwierigkeiten macht. Es soll daher im folgenden diskutiert werden, ob sich nicht ein anderer Ausweg findet.

2. Born hat die Berechnung nur in erster Näherung durchgeführt, indem er für den elektrostatischen Anteil ψ nur die Wirkungen von Ladungen auf Ladungen berücksichtigt. Im folgenden soll die Rechnung eine Näherung weiter geführt werden, indem auch die Wirkungen der Ladungen auf die infolge der Polarisierbarkeit der Ionen bzw. Atome induzierten Dipole in Rechnung gesetzt werden. Diese spielen im ungestörten Kristallgitter der Alkalihalogenide in energetischer Beziehung nur eine untergeordnete Rolle, werden jedoch bei dem vorliegenden Problem von Bedeutung, da durch den Ersatz der Ionen X und Y (vgl. Fig. 1) durch die entsprechenden Atome Unsymmetrien entstehen. Infolgedessen werden die Wirkungen der in bezug auf irgendein Ion zu X und Y symmetrisch liegenden Ionen (z. B. von B und C auf A) nicht mehr kompensiert, so daß in dem betreffenden Ion (A) ein Dipol induziert wird. Wegen dieser einseitigen Polarisation wird die Arbeit beim Herausnehmen der Ionen X und Y und damit $h\nu_{\text{ber.}}$ um ein Glied $\psi_{\text{Pol.}}$ geringer.

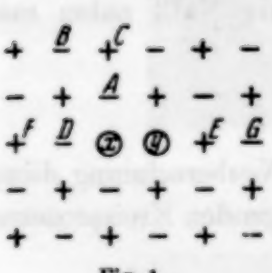


Fig. 1.

Aber auch beim Wiedereinsetzen der Atome ist die einseitige Polarisation von Bedeutung, weil, wie Fig. 1 ergibt, die Wirkung von D auf X und die von E auf Y nicht mehr kompensiert werden. Daß hierdurch weitere erhebliche Energiebeträge ($\Omega_{\text{Hal.}} + \Omega_{\text{Alk.}}$) gewonnen werden und die aufzuwendende Energie $h\nu_{\text{ber.}}$ weiterhin verkleinert wird, ist bereits von de Boer[1]) erkannt worden, auf dessen Berechnungen unter 5. zurückzukommen sein wird.

Nimmt man — ebenso wie Born — an, daß $A - B = A' - B'$ ist, so ergibt sich

$$h\nu_{\text{ber.}} = \psi - \psi_{\text{Pol.}} + E - I - \Omega_{\text{Hal.}} - \Omega_{\text{Alk.}}.$$

3. Die Berechnung dieser neu hinzukommenden Größen macht größere Schwierigkeiten, als es zunächst den Anschein hat. Zwar lassen sich $\psi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ auf Grund der bekannten Dipolansätze ohne Schwierigkeiten ermitteln, dagegen ist eine einigermaßen sichere Berechnung von $\Omega_{\text{Alk.}}$

[1]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 49, 1932.

ohne Benutzung wellenmechanischer Verfahren nicht möglich. Wir wollen daher zunächst ermitteln, wie weit die Differenzen zwischen Rechnung und Erfahrung bereits durch die Größen $\varphi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ vermindert werden, und dann diskutieren, ob die danach noch verbleibenden Abweichungen von der Größenordnung sind, die für $\Omega_{\text{Alk.}}$ zu erwarten ist.

4. Die Durchrechnung ergibt, daß $\varphi_{\text{Pol.}}$ gleich $C_1 \cdot e^2/r^4\,(\alpha_1 + \alpha_2)$ ist, wobei e die Ladung des Elektrons, r den kürzesten Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen und α_1 und α_2 die aus der Refraktion bekannten Polarisierbarkeiten der Ionen bedeuten. C_1 war zunächst von mir nur für die das Loch direkt umgebenden Ionen zu 1,8 ermittelt worden. Herr M. Born[1]), dem ich für eine Durchsicht des Manuskripts zu großem Dank verpflichtet bin, war so freundlich, eine exakte Berechnung der Größe C_1 für das ganze Gitter durchführen zu lassen, und teilte mir hierüber mit:

„C_1 ist die Gittersumme $C_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l+m+n \\ \text{gerade}}} \mathfrak{E}^3_{lmn}$, wo $\mathfrak{E}_{lmn}$ der elektrische Feldvektor ist, der von der Ladung $+1$ im Punkte $0, 0, 0$ und der Ladung -1 im Punkte $1, 0, 0$ erzeugt wird, genommen im Gitterpunkt l, m, n:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{R}_0}{R_0^3} - \frac{\mathfrak{R}_1}{R_1^3} \qquad \begin{aligned} \mathfrak{R}_0 &= (l, m, n) \\ \mathfrak{R}_1 &= (l-1, m, n) \end{aligned}$$

Die genaue Rechnung[2]) ergibt $C_1 = 2{,}027$." Der Anteil der übrigen Ionen beträgt demnach nur etwas mehr als 10% der direkten Lochnachbarn.

Die Berechnung von $\Omega_{\text{Hal.}}$ läßt sich ebenfalls hinreichend genau durchführen. Fig. 1 ergibt ohne weiteres, daß

$$\Omega_{\text{Hal.}} = \tfrac{1}{2} \cdot e^2/r^4 \cdot \alpha_{\text{Hal.}}$$

ist.

Nun sind allerdings die Polarisierbarkeiten der Halogenatome ($\alpha_{\text{Hal.}}$) nicht genau bekannt; man wird aber keinen großen Fehler begehen, wenn man sie um 30% kleiner ansetzt als die der negativen Ionen. Da die Werte von $\Omega_{\text{Hal.}}$ klein sind, macht die Unsicherheit bezüglich der Polarisierbarkeiten nicht viel aus.

---

[1]) Es ist wohl kaum nötig, auszusprechen, daß ich den Überlegungen von Herrn Klemm zustimme. Die Verlegung der Neutralisationsprozesse an innere Oberflächen war ein Notbehelf, zu dem die gute Übereinstimmung der Formel von Hilsch und Pohl verlockte. Diese Übereinstimmung hat sich nun als Zufall herausgestellt; dafür ist aber eine physikalisch befriedigende Erklärung gewonnen. M. Born.

[2]) Ausgeführt von den Herren stud. Gerhard Jansen und Adolf Mangelsdorf.

In Tabelle 1 sind die beobachteten[1]) und die nach dem von Born benutzten Ansatz berechneten Werte für $h\nu$ sowie die $\psi_{\text{Pol.}}$- und $\Omega_{\text{Hal.}}$-Werte für die im NaCl-Gitter kristallisierenden Halogenide zusammengestellt. Man sieht, daß die zwischen Rechnung und Befund vorhandenen Differenzen durch $\psi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ auf ungefähr die Hälfte vermindert sind. Es wird daher jetzt noch zu besprechen sein, ob die noch vorhandenen Abweichungen ($\Delta_1 = \Delta + \psi_{\text{Pol.}} + \Omega_{\text{Hal.}}$) von der Größenordnung sind, die für $\Omega_{\text{Alk.}}$ zu erwarten ist.

Tabelle 1.

	$h\nu_{\text{ber.}}$	$\psi + E - I$	Δ	$\psi_{\text{Pol.}}$	$\Omega_{\text{Hal.}}$	$\Delta_1 = \Delta + \psi_{\text{Pol}} + \Omega_{\text{Hal.}}$	$\sqrt{s_{\text{Alk.}} \cdot s_{\text{Salz}}}$
LiH . .	7,8	20,3	— 12,5	2,7	0,4	— 9,4	~ 3!
NaF . .	17,0	23,1	— 6,0	1,9	0,3	— 3,8	3,2
NaCl . .	12,7	18,0	— 5,3	2,6	0,5	— 2,2	2,9
KCl . .	12,0	17,3	— 5,3	2,0	0,3	— 3,0	2,6
RbCl . .	11,8	16,7	— 4,9	1,9	0,2	— 2,8	2,5
LiBr . .	10,6	17,7	— 7,1	3,5	0,7	— 2,9	3,2
NaBr . .	10,3	16,6	— 6,3	2,7	0,5	— 3,1	2,7
KBr . .	10,5	16,1	— 5,4	2,3	0,3	— 2,8	2,5
RbBr . .	10,2	15,6	— 5,4	2,2	0,3	— 2,9	2,4
LiJ . .	8,9	15,3	— 5,4	3,5	0,7	— 2,2	3,1
NaJ . .	8,6	14,6	— 6,0	2,8	0,5	— 2,7	2,6
KJ . . .	9,0	14,4	— 5,4	2,3	0,4	— 2,7	2,5
RbJ . .	8,7	14,0	— 5,3	2,3	0,3	— 2,7	2,4

Die Energien sind in 10^{-12} erg angegeben.

5. Wie bereits unter 3. erwähnt, ist eine zuverlässige Berechnung von $\Omega_{\text{Alk.}}$ nicht möglich, und zwar aus folgenden Gründen:

Bei den Alkalimetallen liegen in mehrfacher Beziehung ungewöhnliche Verhältnisse vor. Einmal sind die Atome um einen sehr erheblichen Betrag größer als ihre positiven Ionen; es ist daher sicher $B' \gg B$. Andererseits ist die Polarisierbarkeit der Atome — für deren Abschätzung ich Herrn E. Fues zu großem Dank verpflichtet bin (Näheres vgl. den Anhang) — um eine Zehnerpotenz größer als die der positiven Ionen, es wird also $A' \gg A$. Ob es daher zulässig ist, $A - B = A' - B'$ zu setzen; ist in hohem Grade zweifelhaft. Solange man diese Unsicherheit nicht beseitigen kann, hat die Berechnung des elektrostatischen Anteils von $\Omega_{\text{Alk.}}$ nur

[1]) LiH nach F. Bach u. K. F. Bonhoeffer, Naturwissenschaften **20**, 940, 1932.

beschränkte Beweiskraft. Man wird daher zufrieden sein müssen, wenn man den Nachweis führen kann, daß dieser elektrostatische Anteil ungefähr die verlangte Größe besitzt.

Eine solche Abschätzung hat, wie in 2. bereits erwähnt, schon de Boer[1]) vorgenommen. de Boer setzt die in Frage kommende Energie ungefähr gleich der Adsorptionswärme eines Alkaliatoms an einer *freien* Alkalihalogenidoberfläche, deren Größe er nach einem bei anderen Adsorptionsvorgängen bewährten Ansatz gleich dem geometrischen Mittel der Sublimationswärmen von adsorbierendem und adsorbiertem Stoff setzt. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, ist die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den noch aufzuklärenden Differenzen erstaunlich gut[2]). Nur bei LiH zeigt sich eine erhebliche Abweichung; vgl. dazu auch S. 535, Anm. 1.

Nun lassen sich aber gegen diese Art der Berechnung von $\Omega_{\text{Alk.}}$, wie hier nicht im einzelnen dargelegt sei, verschiedene Einwände erheben. Es ist daher erwünscht, die Ermittlung dieser Größe auf Grund einer den besonderen Verhältnissen angepaßten *Modellvorstellung* durchzuführen.

Es liegt an sich nahe, hierfür den zur Berechnung von $\psi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ benutzten Dipolansatz anzuwenden. Das ist jedoch, worauf mich Herr de Boer hinwies, aus zwei Gründen nicht zulässig. Einmal erhält man wegen der großen Polarisierbarkeiten Dipollängen, die unmöglich sind — es ist ja nur *ein* verschiebbares Elektron vorhanden! Außerdem würde man gegen das Franck-Condon-Prinzip verstoßen, nach dem bei derartigen photochemischen Elementarprozessen die Kerne ihre Lage nicht ändern; denn der Dipolansatz würde ja bedeuten, daß der Mittelpunkt des Dipols mit der Lage des Kerns *vor* der Polarisation zusammenfällt, daß also nicht nur der Schwerpunkt der negativen Ladungen, sondern auch der Kern verschoben wird. Bei der Berechnung von $\psi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ ist zwar auch gegen dieses Prinzip verstoßen; hier sind aber die Verschiebungen so klein, daß man keinen nennenswerten Fehler ($< 10\%$) begeht, wenn man nach dem Dipolansatz rechnet. Bei den großen Verschiebungen, mit denen man bei den Alkaliatomen zu rechnen hat, ist er jedoch nicht mehr zulässig.

Als Ergebnis einer Diskussion mit den Herren de Boer und Fues sei folgender Versuch zur modellmäßigen Abschätzung von $\Omega_{\text{Alk.}}$ mitgeteilt. Man behandelt das Valenzelektron von X als punktförmige Ladung und läßt es unter dem Einfluß der negativen Ladung D (vgl. Fig. 1) von X aus eine Verschiebung um die Länge x nach Y zu erfahren. Die für diese

[1]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 49, 1932.

[2]) de Boer benutzt einen entsprechenden Ansatz auch zur Berechnung von $\Omega_{\text{Hal.}}$. Er vergrößert hierbei die Sublimationswärme des Halogens um die Dissoziationswärme, um so die Adsorptionswärme des *atomaren* Halogens zu erhalten. Dies erscheint nicht gerechtfertigt und liefert auch unwahrscheinlich große Werte für $\Omega_{\text{Hal.}}$.

Verschiebung zu leistende Arbeit ist angenähert $e^2 x^2/2\alpha_{\text{Alk.}}$; den Energiegewinn erhält man durch Summation der Potentiale aller positiven und negativen Ionen in bezug auf das verschobene Elektron und die bei X verbliebene positive Überschußladung. Für die Berechnung wurden nur die das Loch direkt umgebenden Ionen sowie die Ionen F und G berücksichtigt, da die weiter weg liegenden Ionen nur noch kleine Beiträge liefern dürften. Es ergibt sich so für $\Omega_{\text{Alk.}}$ ein ziemlich komplizierter Ausdruck, der sich vereinfachen[1]) läßt zu

$$\Omega_{\text{Alk.}} = -\frac{e^2 x^2}{2\alpha} + \frac{e^2}{r}\left\{0{,}6225 + 1{,}568\left(\frac{x-\frac{r}{2}}{r}\right) - 1{,}504\left(\frac{x-\frac{r}{2}}{r}\right)^3\right\}.$$

Es ist nun noch festzustellen, wie groß x ist. Die Größe der Verschiebung könnte durch die Polarisierbarkeit des Alkaliatoms bestimmt sein, von der wir annehmen wollen, daß sie im Gitter die gleiche Größe besitzt wie im freien Zustand. Eine Durchrechnung ergibt jedoch, daß man so viel zu große x-Werte erhält; selbst eine Verkleinerung der Polarisierbarkeit auf die Hälfte würde nicht ausreichen, um ein Zurückspringen des Elektrons nach Y zu verhindern. Es müssen also andere Einflüsse sein, die die Größe von x bestimmen. In Frage kommt in erster Linie die Bornsche Abstoßung durch die Elektronenhülle von Y. Da solche Abstoßungskräfte im allgemeinen mit steigender Entfernung sehr schnell abfallen, werden sie nur einen kleinen Energiebeitrag liefern, den wir vernachlässigen wollen. Ist die Annahme, daß x durch die Bornsche Abstoßung bestimmt wird, richtig, so sollte man x-Werte zwischen 0,4 und 0,5 r erwarten. In der Tat wird sich zeigen, daß man so recht plausible $\Omega_{\text{Alk.}}$-Werte erhält.

Ehe wir die in Tabelle 2 niedergelegten Ergebnisse dieser Berechnung besprechen, muß darauf hingewiesen werden, daß die soeben dargelegte Art der Berechnung auch eine Änderung der $\psi_{\text{Pol.}}$- und $\Omega_{\text{Hal.}}$-Werte bedingt. Man sieht ja ohne weiteres ein, daß mit einer Verschiebung des Valenzelektrons von X in Richtung Y $\psi_{\text{Pol.}}$ und $\Omega_{\text{Hal.}}$ kleiner werden, denn für $x = r$ werden beide Größen Null. Die zu verschiedenen x-Werten gehörigen $\Omega'_{\text{Hal.}}$-Werte lassen sich ohne weiteres exakt angeben: für $x = 0{,}4\,r$ wird $\Omega'_{\text{Hal.}} = 0{,}36\,\Omega_{\text{Hal.}}$, für $x = 0{,}5\,r$ wird es $0{,}25\,\Omega_{\text{Hal.}}$. Die Berechnung der Korrektur für $\psi_{\text{Pol.}}$ wurde nur angenähert durchgeführt; die Verminderung gegenüber $\psi_{\text{Pol.}}$ beträgt für die angegebenen x-Werte etwa 60 bzw. etwa 70%.

[1]) Die mathematische Vereinfachung der ursprünglichen Potentialfunktion führte in liebenswürdiger Weise Herr W. Rosemann aus, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte.

Tabelle 2.

	Δ nach Tabelle 1	$\psi'_{\text{Pol.}} + \Omega'_{\text{Hal.}} + \Omega_{\text{Alk.}}$	
		$x = 0{,}4\,r$	$x = 0{,}5\,r$
Li H	— 12,5	6,1	8,6
Na F	— 6,0	5,1	7,3
Na Cl	— 5,3	4,4	5,9
K Cl	— 5,3	3,9	5,3
Rb Cl	— 4,9	3,8	5,1
Li Br	— 7.1	5,1	6,5
Na Br	— 6,3	4,3	5,4
K Br	— 5,4	3,8	5,1
Rb Br	— 5,4	3,7	4,9
Li J	— 5,4	4,6	5,8
Na J	— 6,0	3,9	4,8
K J	— 5,4	3,5	4,7
Rb J	— 5,3	3,4	4,5

Die Energien sind in 10^{-12} erg angegeben.

Die Werte für $\psi'_{\text{Pol.}} + \Omega'_{\text{Hal.}} + \Omega_{\text{Alk.}}$ sind in Tabelle 2 für $x = 0{,}4\,r$ und $0{,}5\,r$ zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit den aus Tabelle 1 entnommenen Δ-Werten ist in fast allen Fällen für $x = 0{,}5$ sehr befriedigend; vereinzelt stimmen die Werte für $x = 0{,}4$ ebensogut oder besser[1]). Da nach dem Vorhergehenden derartige x-Werte zu erwarten waren, erhält man also auch nach dieser, allerdings sehr rohen Modellbetrachtung das Ergebnis, daß die Polarisation infolge der unsymmetrischen Ladungsverteilung zusätzliche Energiebeträge liefert, die ihrer Größenordnung nach ausreichen, um die bei der in erster Näherung durchgeführten Rechnung auftretenden Differenzen zu erklären.

6. Die in den Tabellen 1 und 2 niedergelegten Ergebnisse unserer Betrachtungen können wir demnach dahin zusammenfassen, daß zurzeit ohne Benutzung wellenmechanischer Ansätze eine *genaue* Berechnung der $h\nu$-Werte *nicht möglich* ist, daß aber andererseits auf Grund energetischer Betrachtungen keine Veranlassung vorliegt, gegen die Auffassung, daß der Absorptionsakt *im Innern des Gitters* erfolgt, Einwände zu erheben.

Wie sich bereits aus dem Text ergibt, stellt die vorstehende Mitteilung das Ergebnis einer Diskussion mit den Herren E. Fues, Hannover und J. H. de Boer, Eindhoven dar, denen ich für ihre Anregungen und ihre wertvolle Kritik auch an dieser Stelle danken möchte.

[1]) Es ist darauf hinzuweisen, daß Li H, daß schon in Tabelle 1 herausfiel, eine Verschiebung von etwas mehr als $0{,}6\,r$ erfordern würde, um den gefundenen Δ-Wert zu erklären. Es hängt dies vielleicht mit dem besonderen Bau des H-Atoms zusammen.

Anhang.

Bemerkung zur Abschätzung der Polarisierbarkeiten der neutralen Alkaliatome. Mit einer Abschätzung des Starkeffektes der Alkalien hat sich neuerdings J. G. Kirkwood[1]) beschäftigt. In bekannter Weise leitet er für die Zusatzenergie im Felde F Formeln ab, die für den Grundzustand der Alkaliatome übergehen in

$$\Delta W = -e^2F^2 \sum_{n'\,l'\,m'}{}' \frac{Z(n'\,l'\,m';n\,l\,m)^2}{W_{n'\,l'\,m'} - W_{n\,l\,m}} = -e^2a^3F^2 \frac{\bar{n}^2(\bar{n}+{}^1/_2)(\bar{n}+1)}{3\,h\,\nu_0} = -\frac{\alpha}{2}F^2. \quad (1)$$

$\bar{n}$ bedeutet die effektive Hauptquantenzahl des Grundzustands, a den Wasserstoffradius, ν_0 eine im Sinne der Summe (1) mittlere Absorptionsfrequenz, α die statische Polarisierbarkeit. Fraglich bleibt zunächst, was man für ν_0 einzusetzen hat. [Die von Kirkwood und früher schon von Unsöld[2]) getroffene Wahl: kleinste vorkommende Absorptionsfrequenz, ist nur sinnvoll für P-Terme, scheidet also hier aus!]. Als obere bzw. untere Grenze für die in Betracht kommenden Werte von ν_0 wird man nach den Erfahrungen bei Wasserstoff und Edelgasen[3]) Ionisierungs- bzw. Resonanzfrequenz annehmen können — freilich ein bei den Alkalien sehr weiter Bereich, der noch einen Faktor 3 für α freiläßt.

Tabelle der α-Werte der neutralen Alkaliatome.

Li	Na	K	Rb	Cs
27	27	46	50	$61 \cdot 10^{-24}$

In der voranstehenden Tabelle wurde das arithmetische Mittel der so definierten Grenzwerte von α angegeben und zwar aus den folgenden Gründen:

1. kann man versuchsweise die Formel (1) auf den Grundzustand des Wasserstoffatoms anwenden, dessen α-Wert zu $0{,}66 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$ bekannt ist[4]). Man erhält $0{,}6 \cdot 10^{-24} < \alpha < 0{,}8 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$. Wie man sieht, liegt das wirkliche α näher bei der unteren Grenze. Nun beträgt bei atomarem Wasserstoff die Resonanzspannung $^3/_4$ der Ionisierungsspannung, bei den Alkalien dagegen nur ungefähr $^1/_3$. Das erste Glied der Summe 1 besitzt also im letzteren Falle ein viel größeres relatives Gewicht, daher ist zu erwarten, daß die α-Werte der Alkalien im Vergleich zum Wasserstoff näher zu der oberen Grenze rücken. Daß man für eine erste rohe Schätzung ungefähr das Mittel aus beiden Grenzwerten nehmen kann, zeigt

---

[1]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 521, 1932.
[2]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
[3]) Vgl. die zitierten Arbeiten, sowie F. London, ZS. f. Phys. **63**, 255, 1930.
[4]) Vgl. z. B. I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 642, 1926.

2. eine alte Berechnung des Starkeffekts beim Grundzustand von Natrium, die W. Thomas[1]) aus den Ladenburgschen Messungen der Rotationsdispersion hergeleitet hat. Er findet $\alpha_{Na} = 27 \pm 5 \cdot 10^{-24}$, also den in Tabelle (S. 536) angegebenen Wert. Man kann annehmen, daß die Verhältnisse bei den anderen Alkalien ähnlich liegen. Auffällig ist der große α-Wert, der sich auf diese Weise für Lithium berechnet. Er liegt jedoch in den besonderen Verhältnissen des Li-Spektrums begründet.

3. In einer früheren Arbeit über die atomaren Eigenschaften der Metalle hat Herzfeld[2]) die Molrefraktionen der Alkalien unter der Voraussetzung berechnet, daß die Zahl der Dispersionselektronen für die beiden Resonanzlinien zusammen gleich 1 sei (wie von Ladenburg bei Na gemessen) und daß in der Dispersionsformel das erste Glied allein berücksichtigt werden müsse. Bedenkt man, daß hingegen der Rest der Dispersionsformel leicht noch eine Vermehrung um einige Prozente erbringen kann, so wird man die nach Herzfeld folgenden Polarisierbarkeiten: Li = 32; Na = 25; K = 42; Rb = $43 \cdot 10^{-24}$ nicht als Widerspruch, sondern eher als eine Bestätigung der Tabelle S. 536 ansehen. Der von de Boer[3]) aus Adsorptionsmessungen geschätzte Cäsiumwert Cs = $46 \cdot 10^{-24}$ ist angesichts der Unsicherheit meiner wie seiner Schätzung gleichfalls in genügender Übereinstimmung.

E. Fues, Hannover.

---

[1]) W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 586, 1925.
[2]) K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, 701, 1927.
[3]) J. H. de Boer, Chemisch Weekblad **29**, 34, 1932.

Anomale Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer.

Von **Alexander A. Rusterholz** in Zürich.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933.)

1. Es wird die Streufunktion von Kupfer für die der K-Absorptionskante von Kupfer benachbarte $Zn K\alpha$-Strahlung gemessen. Die Differenz zwischen den gemessenen und den nach Hartree berechneten Werten, die auf verändertes Streuvermögen der K-Elektronen zurückzuführen ist, ergibt sich als unabhängig vom Streuwinkel. 2. Der Atomfaktor der Fläche (220) von Kupfer wird für mehrere Wellenlängen auf der langwelligen Seite der Absorptionskante von Kupfer bestimmt, und seine Wellenlängenabhängigkeit mit der nach der Dispersionstheorie berechneten verglichen. Es besteht gute Übereinstimmung.

Als Streuvermögen oder Atomfaktor F eines Atoms bezeichnet man das Verhältnis der Amplitude der von diesem Atom in einer bestimmten Richtung kohärent gestreuten Röntgenstrahlung zu derjenigen Amplitude der Streustrahlung, die ein einzelnes freies Elektron nach der klassischen Elektrodynamik unter gleichen Verhältnissen erzeugen würde. Der Atomfaktor hängt sowohl von der Wellenlänge λ der gestreuten Strahlung als auch vom Streuwinkel $\varphi = 2\,\vartheta$ ab. Die kohärent gestreute Strahlung allein ist interferenzfähig. Ihre Intensität bestimmt die Intensität der Röntgeninterferenzen an Kristallen; sie läßt sich in vielen Fällen durch Messung dieser Interferenzintensitäten getrennt von dem übrigen Anteil der Streustrahlung (Comptonstrahlung, charakteristische Strahlung) bestimmen. Andererseits wird die genaue Kenntnis des Streuvermögens benötigt bei Bestimmung von Kristallstrukturen mit Parametern.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen[1]) haben nun gezeigt, daß es möglich ist, das Streuvermögen eines Atoms mit genügender Genauigkeit theoretisch zu berechnen, falls man die radiale Ladungsverteilung innerhalb des Atoms kennt. Zur Ermittlung dieser radialen Ladungsverteilung $U(r)$ sind verschiedene Näherungsmethoden ausgearbeitet worden, von denen die von Hartree[2]) die beste Übereinstimmung mit den Messungen ergeben hat.

---

[1]) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht über Atomfaktoren von W. Ehrenberg und K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 575, 1932 oder von E. O. Wollan, Rev. Mod. Phys. **4**, 205, 1932.

[2]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.

Unter Voraussetzung von Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung erhält man für F

$$F(\vartheta, \lambda) = \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{\sin \Phi}{\Phi} \cdot \mathrm{d}r \qquad \left(\Phi = 4\pi r \cdot \frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right). \tag{1}$$

Somit ist F eine Funktion des Ausdrucks $(\sin \vartheta/\lambda)$ und sollte für einen konstanten Wert von $(\sin \vartheta/\lambda)$ unabhängig von der Wellenlänge sein. Nach der Braggschen Beziehung für die Reflexion an der Fläche $(h_1 h_2 h_3)$ ist

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = \frac{\sqrt{\Sigma h_i^2}}{2d}$$

ebenfalls konstant. Es wäre also zu erwarten, daß der zu einer Reflexionsfläche gehörende F-Wert sich mit der Wellenlänge nicht ändert.

Eine wellenmechanische Behandlung des Streuvorgangs von Waller[1]) hat die klassisch hergeleitete Beziehung (1) bestätigt für den Fall, daß die Frequenz ν der gestreuten Strahlung viel größer ist als die Frequenz ν_K der Absorptionskante. Kommt man jedoch mit der Frequenz ν in die Nähe einer Absorptionskante, so verliert die Beziehung (1) ihre Gültigkeit. Dies äußert sich darin, daß der Wert von F für die gleiche Fläche in einem gewissen Bereich um die Absorptionskante herum frequenzabhängig wird, und zwar um so mehr, je näher man an dieselbe herankommt.

Es sind verschiedene direkte Messungen zur Bestimmung dieser Wellenlängenabhängigkeit in der Umgebung der K-Absorptionskante ausgeführt worden, und zwar von Armstrong und Wyckoff an Eisen, Nickel und Kupfer[2]), von Glocker und Schäfer an Eisen[3]), und von Bradley und Hope ebenfalls an Eisen[4]). Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß der Einfluß der Absorptionskante sich darin äußert, daß der F-Wert in der Umgebung derselben eine starke Abnahme erfährt. Darin stimmen alle Messungen überein. Was hingegen die Größe dieser Abnahme betrifft, sowie über den Wellenlängenbereich, in welchem diese noch merklich ist, so kann von einer Übereinstimmung keine Rede sein. Wie die Verhältnisse bei den verschiedenen Messungen an Fe liegen, zeigt Fig. 1. Dargestellt ist F der Fläche (110) von Eisen $\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0{,}247\right)$ in Funktion der Wellenlänge λ nach den Messungen von Armstrong $(\times)$, von Wyckoff $(+)$,

[1]) I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 223, 1928.

[2]) A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929; R. W. G. Wyckoff, ebenda **35**, 215, 583, 1930; **36**, 1116, 1930.

[3]) R. Glocker und K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1931.

[4]) A. J. Bradley u. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 272, 1932.

von Glocker und Schäfer (○) und von Bradley und Hope (●). Die Werte von Bradley und Hope sind aus ihren Angaben durch Interpolation erhalten.

Eine weitere Frage ist die nach der Winkelveränderlichkeit der F-Werte bei konstant gehaltener Wellenlänge, falls man mit der Wellenlänge ins Gebiet der anomalen Dispersion kommt. Es interessiert hier insbesondere, wie sich die Differenz ΔF zwischen dem experimentell gefundenen Wert F_{exp} und dem nach Hartree berechneten Wert F_H mit dem Streuwinkel ändert. Diese Differenz kommt dadurch zustande, daß das Streuvermögen der K-Elektronen in der Nähe der K-Absorptionskante ein anderes wird als unter normalen Verhältnissen. Auch hier stehen die Messungsergebnisse von Glocker und Schäfer in Widerspruch mit den Resultaten von Bradley und Hope. Aus den letzteren ersieht man, daß ΔF bei konstant gehaltener Wellenlänge unabhängig vom Streuwinkel bleibt. Dies ist in Anbetracht der kleinen Dimensionen der K-Schale eigentlich das, was man von vornherein erwartet. Glocker und Schäfer hingegen finden, daß ΔF bei konstant gehaltener Wellenlänge eine lineare Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ ist, und zwar so, daß ΔF für Wellenlängen, die auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante liegen, mit zunehmendem Wert von $\sin\vartheta/\lambda$ abnimmt, auf der langwelligen Seite zunimmt.

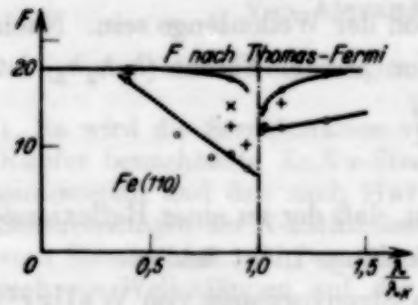


Fig. 1.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit den entsprechenden Verhältnissen bei Kupfer. Infolge fast übereinstimmender Ordnungszahl von Cu und Fe ist zu erwarten, daß diese Atome ähnliches Verhalten aufweisen werden. Es bestehen jedoch bei Messungen an Cu gegenüber den Messungen an Fe gewisse experimentelle Vorteile, die später erwähnt werden sollen.

Vor allem wurde versucht, eine möglichst große Genauigkeit bei der Bestimmung der F-Werte zu erreichen, um den Charakter einer mehr qualitativen Untersuchung zu vermeiden. Dies führte aber leider zu einer Beschränkung auf die langwellige Seite der Absorptionskante, aus Gründen, die bei der Beschreibung der Meßmethode auseinandergesetzt werden sollen.

Es wurden bestimmt:

1. Die Streufunktion $F(\sin\vartheta/\lambda)$ von Kupfer für Zn$K\alpha$-Strahlung. Die Wellenlänge dieser Strahlung ist nur 4% größer als die Wellenlänge der Kupferabsorptionskante.

2. Der Verlauf des F-Wertes der Fläche Cu (220) auf der langwelligen Seite der Absorptionskante in Funktion der Wellenlänge.

Wie in einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) wurden dazu Debye-Scherrer-Aufnahmen an einem mechanischen Gemisch von Al- und Cu-Pulver hergestellt. Die integrale Intensität der Interferenzlinien wurde photometrisch ermittelt. Obwohl auf diese Weise zunächst nur Relativwerte erhalten werden, so kann man doch Absolutwerte von F für Cu erhalten, falls man die Streufunktion der beigemischten Substanz als bekannt voraussetzt[2]). Die Streufunktion von Al läßt sich nun nach Hartree mit genügender Genauigkeit berechnen, wie die Messungen von James, Brindley und Wood gezeigt haben[3]). Da die Absorptionskante von Al bei etwa 8 Å liegt, kann mit diesen nach Hartree bestimmten Werten im ganzen untersuchten Wellenlängenbereich gerechnet werden. Durch Verwendung von sehr feinem Pulver umgeht man die Schwierigkeiten, die bei Messungen an größeren Kristallen auftreten (primäre und sekundäre Extinktion). Zugleich haben Messungen an einem mechanischen Gemisch vor Messungen an Kristallen mit zwei verschiedenen Atomsorten[4]) den Vorteil, daß die Anwendung des Temperaturfaktors in der Form e^{-M} im ersten Falle korrekt, im zweiten Falle hingegen nicht immer erlaubt ist, da der Wert von M im allgemeinen für die beiden Atomsorten verschieden ist und der Ausdruck $F_1 e^{-M_1} \pm F_2 e^{-M_2}$ nicht in der Form $(F_1 \pm F_2)\, e^{-M}$ dargestellt werden kann[5]). Dies bedingt eine gewisse Unsicherheit in den Resultaten von Bradley und Hope, die den Wert von M für Al und für Fe als gleich annehmen und dann empirisch ermitteln.

Der Zusammenhang zwischen der Integralintensität J einer Interferenzlinie und dem dazugehörigen Wert des Atomfaktors F ist gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$J = k \cdot n^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin\vartheta \cdot \sin 2\vartheta} \cdot p \cdot A\,(2\vartheta) \cdot F^2 \cdot e^{-2M}. \qquad (2)$$

Es bedeuten dabei

k eine Konstante, die bei einem Gemisch aus zwei Substanzen für beide Substanzen gleich ist.

---

[1]) A. A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **65**, 226, 1930.

[2]) J. Brentano, Phil. Mag. **6**, 178, 1928.

[3]) R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.

[4]) A. J. Bradley u. R. A. H. Hope, l. c.

[5]) R. W. James u. G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 155, 1928; R. W. James u. E. M. Firth, ebenda **117**, 62, 1928.

n Anzahl Atome pro Kubikzentimeter.

p Häufigkeitsfaktor der Fläche, an der Reflexion eintritt.

2ϑ Winkel zwischen Richtung des Primärstrahls und Richtung des reflektierten Strahles.

$A(2\vartheta)$ Absorptionsfaktor, der die Intensitätsverminderung infolge der Absorption der Strahlung im Präparat berücksichtigt[1]).

e^{-2M} Temperaturfaktor. Für die drei kubischen Translationsgitter hat M nach Waller unter Annahme von Nullpunktsenergie folgende Form:

$$M = \frac{6h^2}{m\varkappa\Theta} \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2} \cdot \left\{ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$$

$\varkappa$ Boltzmannsche Konstante, h Planecksches Wirkungsquantum, m Atommasse, Θ charakteristische Temperatur,

$$x = \frac{\Theta}{T}, \quad \Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi \, \mathrm{d}\xi}{e^\xi - 1}.$$

Für die Bestimmung des F-Wertes einer Cu-Linie ermittelt man, was für eine reduzierte Intensität J' ($J' = J/p$) das dem Cu beigemischte Al für den gleichen Wert von $\sin\vartheta/\lambda$ haben würde, wie er dieser Cu-Linie zukommt. Wäre diese Intensität J'_{Al} und ist die an Cu gemessene Intensität J'_{Cu}, so gilt[2])

$$F_{\mathrm{T\,Cu}} = F_{\mathrm{T\,Al}} \cdot \sqrt{\frac{J'_{\mathrm{Cu}}}{J'_{\mathrm{Al}}}} \cdot \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^3 \cdot \sqrt{\frac{G_1\gamma_2}{G_2\gamma_1}}; \qquad (3)$$

dabei bedeuten: $G_1 : G_2$ das Gewichtsverhältnis des Gemisches, γ_1 bzw. γ_2 die Dichte und d_1 bzw. d_2 die Gitterkonstante von Al bzw. von Cu. Für $F \cdot e^{-M}$ ist hier F_{T} geschrieben worden. Diese Beziehung (3) läßt sich aus Gleichung (2) ableiten.

In Gleichung (2) lassen sich alle Größen bis auf k berechnen. Für die rechnerische Bestimmung von $A(2\vartheta)$ ist jedoch die genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten und des Radius des Präparatstäbchens notwendig. Dazu ist die Berechnung langwierig. Sie läßt sich jedoch dadurch umgehen, daß man $A(2\vartheta)$ experimentell bestimmt[3]). Man mißt die Integralintensität zweier der Cu-Linie (ϑ_0) benachbarter Al-Linien, einer Linie mit kleinerem

---

[1]) H. Möller u. A. Reis, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, 1928; A. Claassen, Phil. Mag. **1**, 57, 1930; A. A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **63**, 1, 1930.

[2]) A. A. Rusterholz, l. c.

[3]) R. Glocker u. K. Schäfer, l. c.

Reflexionswinkel ϑ_1 als ϑ_0 und einer anderen Linie mit größerem Reflexionswinkel ϑ_2. Dann berechnet man

$$k \cdot n^2 \cdot A(2\vartheta_1) = J'(\vartheta_1) \frac{\sin\vartheta_1 \cdot \sin 2\vartheta_1}{1 + \cos^2 2\vartheta_1} \cdot \frac{1}{F_{T\,Al}\left(\frac{\sin\vartheta_1}{\lambda}\right)}.$$

Analog für $k \cdot n^2 \cdot A(2\vartheta_2)$. Der dazwischen liegende Wert von $k \cdot n^2 \cdot A(2\vartheta_0)$ läßt sich, falls das Intervall $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ genügend klein ist, durch lineare Interpolation ermitteln. Für J'_{Al} erhält man schließlich

$$J'_{Al} = k \cdot n^2 \cdot A(2\vartheta_0) \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_0}{\sin\vartheta_0 \cdot \sin 2\vartheta_0} \cdot F_{T\,Al}\left(\frac{\sin\vartheta_0}{\lambda}\right).$$

Auf diese Weise kommt man ohne die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten aus, was bei den noch bestehenden Unsicherheiten in der Absorptionsmessung von Vorteil ist.

Fallen nun eine Cu-Linie und eine Al-Linie zusammen oder liegen sie so nahe, daß ihre Intensitätskurven einander teilweise überdecken, so kann nur die Summe ihrer Intensitäten gemessen werden. Man kann aber auf die oben angegebene Weise zunächst die Intensität der überdeckenden Al-Linie berechnen und erhält die Intensität der Cu-Linie durch Differenzbildung. Dieses Verfahren ist jedoch wesentlich ungenauer, da ein Fehler in der Intensitätsbestimmung einen bedeutend größeren relativen Fehler für die Differenz ausmachen kann[1]). Gerade deswegen liegen bei Cu die Verhältnisse günstiger als bei Fe; bei Cu lassen sich die Intensitäten der meisten Linien direkt bestimmen, weil diese Linien von keiner Al-Linie überdeckt werden.

Genügend feines Al-Pulver ($\sim 1\,\mu$) stand zur Verfügung; hingegen war Cu-Pulver in der verlangten Feinheit nicht erhältlich und mußte zunächst hergestellt werden. Man erhält es durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ auf sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat. Nach einigem Stehen scheidet sich das Kupfer in sehr feiner Verteilung aus, wobei die größeren Partikel schneller zu Boden fallen und sofort entfernt werden, während die ganz feinen Partikel in der Lösung schweben bleiben. Man hat es auf diese Weise in der Hand, Cu-Teilchen eines gewissen mittleren Größenbereichs auszusondern. Das so gewonnene Cu-Pulver wurde bei 50 bis 60° C im Wasserstoffstrom getrocknet. Größe der einzelnen Teilchen $\sim 1\,\mu$. Das Gewichtsverhältnis von Al und Cu

[1]) Dies ist z. B. von Glocker und Schäfer übersehen worden. So kann bei ihren Messungen, falls auch der Fehler der Intensitätsbestimmung nur 6% beträgt, der Fehler für F wesentlich größer sein als 3%.

wurde so gewählt, daß die Linien von Al und von Cu ungefähr gleiche Intensität hatten. Es war $G_1 : G_2 = 1000 : 737$. Das Gemisch wurde mit durch Äther stark verdünntem Kollodium angefeuchtet und durch eine Kapillare von 0,7 mm Durchmesser gepreßt.

Als Strahlungsquelle diente eine Ionenröhre mit auswechselbaren Antikathoden nach Hadding mit Antikathoden aus Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Osmium. Die Osmiumantikathode bestand aus einer Osmiumperle von etwa 4 mm Durchmesser, die in eine Kupferantikathode eingesetzt war. Fig. 2 zeigt die Anordnung, die so getroffen ist, daß die von der Kupferfassung ausgehende Cu-Strahlung das Fenster der Röntgenröhre in einer ganz anderen Richtung als die Osmiumstrahlung verläßt und nicht in die Kamera gelangen kann. Die Osmiumperle kann an das Kupfer direkt angelötet werden.

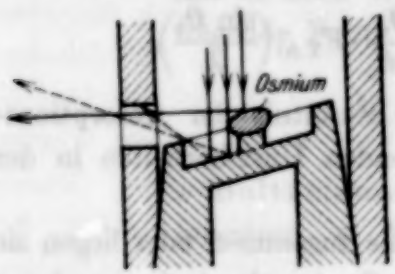


Fig. 2.

Die Aufnahmen wurden mit der vom Verfasser beschriebenen Kamera[1]) (Durchmesser 80 mm) auf Lauefilm hergestellt. Zur Verminderung des kontinuierlichen Streuhintergrundes, der die Genauigkeit der Photometrierung bedeutend herabsetzt, erwies es sich als günstig, die Kamera in einer größeren Entfernung (etwa 20 cm) von der Röhre aufzustellen, und zwar so, daß die Achse der Kamera senkrecht stand zur Achse der Röhre. Auch wurde darauf geachtet, daß der Brennfleck möglichst klein blieb (etwa 1 mm). Die Hintergrundschwärzung wird im wesentlichen verursacht durch das kurzwellige Bremsspektrum. Da auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante die Linienintensitäten infolge vergrößerter Absorption stark herabgesetzt sind, die Stärke des Hintergrundes jedoch bestehen bleibt bzw. infolge Anregung der Cu-Fluoreszenzstrahlung noch ein wenig verstärkt wird, so heben sich die Linien viel zu wenig über dem Hintergrund hervor. Deshalb sind hier genauere Messungen unmöglich, so daß die Untersuchung auf die langwellige Seite der Absorptionskante beschränkt wurde. Die β-Strahlung mußte durch geeignete Filter unterdrückt werden. Die Expositionszeiten betrugen bei 40 kV etwa 20 bis 60 mA-Stunden. Ein Teil des Filmes wurde während der Exposition abgedeckt; auf diese Stelle wurden nach der Exposition vermittelst eines rotierenden Sektors mit der gleichen Röntgenstrahlung Marken bekannter relativer Intensität (1 : 2 : 3,5 : 5 : 7

[1]) A. A. Rusterholz, Helv. Phys. Acta **4**, 68, 1931.

: 9 : 12 : 15) angebracht. Entwickelt wurden die Filme in Agfa-Metol-Hydrochinonlösung bei 18° C während 4 Minuten. Besondere Vorsichtsmaßregeln sind hier nicht notwendig, da die Intensitätsmarken zugleich mit entwickelt werden. Auf diese Weise ist es bei der Photometrierung möglich, den Zusammenhang zwischen dem Ausschlag des Galvanometers und der Intensität direkt zu bestimmen. Man umgeht damit jegliche Annahme über den Zusammenhang zwischen der Intensität der Strahlung und der von ihr hervorgerufenen Schwärzung. Die Filme wurden mit einem Kippschen Registriermikrophotometer ausgemessen, und zwar jedesmal in zwei etwas verschiedenen Höhen. Die Schwankungen in den erhaltenen Intensitätsverhältnissen werden nur zum kleinen Teil dadurch verursacht, daß infolge des photographischen Kornes die Schwärzungskurve etwas unsicher einzuzeichnen ist. Denn mehrere Auswertungen des gleichen Films ergeben fast übereinstimmende Werte, während größere Abweichungen nur zwischen den aus verschiedenen Aufnahmen gewonnenen Werten bestehen; vielleicht infolge ungleichmäßiger Dicke der Emulsion längs des Films, oder infolge ungleichmäßiger Entwicklung. Für jede Wellenlänge wurden deshalb acht Aufnahmen hergestellt und am Schluß das Mittel aus den acht Werten genommen. Aus den Abweichungen vom Mittelwert wurden die mittleren Fehler der Intensitätswerte berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle 3 angegeben, ebenso die Fehler, die sich daraus für den Wert von F ergeben.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse für Zn$K\alpha$-Strahlung zusammengestellt. Die Wellenlänge dieser Strahlung ist $\lambda = 1{,}432$ Å, die der Absorptionskante von Kupfer $\lambda_K = 1{,}3781$ Å. $\lambda/\lambda_K = 1{,}038$[1]). Die Werte von F_{Al} in Kolonne 7 sind aus den von James, Brindley und Wood angegebenen Werten interpoliert. Der Berechnung der Reflexionswinkel und der Temperaturfaktoren wurden folgende Größen zugrunde gelegt:

$$d_{Al} = 4{,}041 \text{ Å}, \qquad T = 290^0 \text{ abs.},$$
$$d_{Cu} = 3{,}609 \text{ Å}, \qquad \Theta_{Al} = 390^0 \text{ ,,}$$
$$\gamma_{Al} = 2{,}60 \qquad \Theta_{Cu} = 315^0 \text{ ,,}$$
$$\gamma_{Cu} = 8{,}92, \qquad m_{Al} = 0{,}448 \cdot 10^{-22} \text{ g},$$
$$G_{Al} : G_{Cu} = 1000 : 737, \qquad m_{Cu} = 1{,}05 \cdot 10^{-22} \text{ g},$$

[1]) Alle Wellenlängen nach M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., 1931.

Tabelle 1.

Fläche	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	2ϑ	J		p	F_{Al}	e^{M}_{Al}	J'_{Al}	F_{TCu}	e^{M}_{Cu}	F_{Cu}
Al 111	0,214	35° 45′	48,5		8	8,82	1,039				
Cu 111	0,240	40 12	100	74,4	8	8,50	1,050	4,62	17,5	1,044	18,3
Al 200	0,247	41 31		25,6	6	8,41	1,053	4,26			
Al 220	0,349	60 9	19,3		12	7,22	1,108				
Al 111	0,214	35° 45′	158,5		8	8,82	1,039				
Cu 200	0,277	46 45	100		6	8,04	1,068	10,23	14,7	1,058	15,6
Al 220	0,349	60 9	62,5		12	7,22	1,108				
Al 220	0,349	60° 9′	100,4		12	7,22	1,108				
Cu 220	0,393	68 16	100		12	6,72	1,140	5,39	11,2	1,120	12,6
Al 311	0,409	71 59	109,5		24	6,54	1,151				
Al 311	0,409	71° 98′	108,1		24	6,54	1,151				
Cu 311	0,459	82 18	100		24	5,96	1,191	2,96	9,09	1,169	10,6
Al 331	0,539	101 8	44,0		24	5,09	1,275				
Al 331	0,539	101° 8′	46,3		24	5,09	1,275				
Cu 331	0,604	119 43	100	56,7	24	4,47	1,357	1,79	5,76	1,310	7,55
Al 422	0,606	120 28		43,3	24	4,45	1,360	1,80			
Al {333 511	0,643	134 4	66,9		32	4,13	1,413				
Al 331	0,539	101° 8′	81,0		24	5,09	1,275				
Cu 420	0,620	125 4	100		24	4,33	1,379	3,39	5,38	1,329	7,15
Al {333 511	0,643	134 4	120		32	4,13	1,413				

In Tabelle 2 sind zum Vergleich die nach Hartree berechneten Werte F_H den experimentell bestimmten F_{exp} gegenübergestellt, sowie die Differenz $\Delta F = F_H - F_{exp}$.

Tabelle 2.

$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	F_H	F_{exp}	ΔF
0,240	21,5	18,3	3,2
0,277	20,1	15,6	4,5
0,393	16,0	12,6	3,4
0,459	14,0	10,6	3,4
0,604	11,1	7,55	3,6
0,620	10,8	7,15	3,7

Versucht man, die Differenz ΔF als lineare Funktion von $\sin \vartheta/\lambda$ darzustellen, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für ΔF folgenden Ausdruck:

$$\Delta F = 3{,}68 - 0{,}03 \cdot \frac{\sin \vartheta}{\lambda},$$

d. h. ΔF ist im gemessenen Bereich praktisch unabhängig von $\sin \vartheta/\lambda$. Somit äußert sich der Einfluß der Nähe der K-Absorptionskante nur darin, daß die Werte der Streufunktion für eine bestimmte Wellenlänge um einen gewissen Betrag ΔF abnehmen, und zwar ist dieser Betrag unabhängig vom Streuwinkel. Ein Effekt, wie ihn Glocker und Schäfer bei Eisen gefunden haben, existiert bei Kupfer nicht, zum mindesten nicht auf der langwelligen Seite der Absorptionskante.

Um nun das Verhalten der Streufunktion für verschiedene Wellenlängen zu ermitteln, genügt es, den Atomfaktor als Funktion der Wellenlänge für eine einzige Fläche zu messen. Aus dieser Messung erhält man den Wert von ΔF und weiß nun, daß für diese Wellenlänge die ganze Streufunktion um den Betrag ΔF kleiner ist als die nach Hartree berechnete Streufunktion.

Als am besten geeignet dazu erscheint die Fläche Cu (220). Die Linie Cu (220) liegt zwischen den Linien Al (220) und Al (311), welche ungefähr gleiche Intensität besitzen. Das Intervall, welches diese Linien einschließen, ist nicht zu groß für lineare Interpolation von $k \cdot n^2 \cdot A\,(2\,\vartheta)$, jedoch so, daß die Intensitätskurven der drei Linien noch vollständig getrennt sind.

Tabelle 3 enthält die Messungen für Cu (220) für Cr$K\alpha$-, Co$K\alpha$-, Ni$K\alpha$-, Cu$K\alpha$-, Zn$K\alpha$- und Os$L\alpha$-Strahlung. Als Wellenlänge der Os$L\alpha$-Strahlung ist die Wellenlänge des Intensitätsschwerpunktes von Os$L\alpha_1$ und Os$L\alpha_2$ angegeben, die aus $\lambda\,(\mathrm{Os}L\alpha_2) = 1{,}3987$ Å, $\lambda\,(\mathrm{Os}L\alpha_1) = 1{,}3886$ Å und dem Intensitätsverhältnis $\alpha_1 : \alpha_2 = 100 : 12$ folgt.

Tabelle 3.

λ	$\frac{\lambda}{\lambda_K}$	Fläche	p	2ϑ	J	J'_{Al}	F_{TCu}	F_{Cu}
Os $L\alpha$ 1,389 Å	1,008	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	58° 11′ 65 58 69 31	139,5 ± 4,1 100 122,8 ± 5,3	78,2 ± 2,4	10,21 ± 0,15	11,35 ± 0,17
Zn $K\alpha$ 1,432 Å	1,038	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	60° 9′ 68 16 71 59	104,6 ± 2,2 100 110,8 ± 1,4	66,0 ± 0,7	11,10 ± 0,06	12,43 ± 0,07
Cu $K\alpha$ 1,537 Å	1,11	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	65° 5′ 74 4 79 13	88,5 ± 2,8 100 99,6 ± 2,0	58,3 ± 1,0	11,82 ± 0,08	13,23 ± 0,09
Ni $K\alpha$ 1,655 Å	1,20	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	70° 46′ 80 50 85 32	82,6 ± 3,6 100 97,0 ± 2,7	55,3 ± 1,3	12,14 ± 0,15	13,60 ± 0,16
Co $K\alpha$ 1,785 Å	1,29	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	77° 20′ 88 47 94 13	73,0 ± 3,7 100 102,0 ± 4,0	54,8 ± 1,8	12,20 ± 0,21	13,68 ± 0,24
Cr $K\alpha$ 2,285 Å	1,66	Al 220 Cu 220 Al 311	12 12 24	106° 12′ 127 8 139 41	55,4 ± 0,8 100 179 ± 7,8	53,5 ± 0,8	12,35 ± 0,09	13,85 ± 0,10

In Fig. 4 sind die gefundenen Werte eingetragen, zusammen mit den auf Temperaturbewegung korrigierten Werten von Armstrong und von Wyckoff. Die horizontale Gerade gibt den nach Hartree berechneten Wert F_H an. Dieser Wert sollte für Frequenzen gelten, die bedeutend größer sind als die Frequenz der Absorptionskante. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung schon für doppelt so große Frequenz (Mo$K\alpha$-Strahlung)

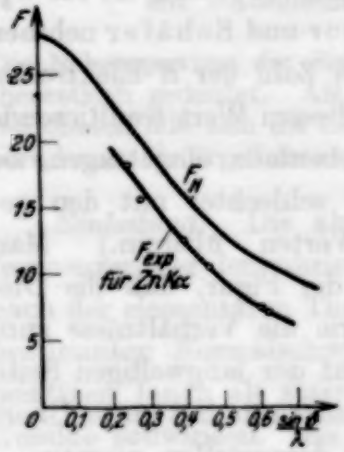


Fig. 3.

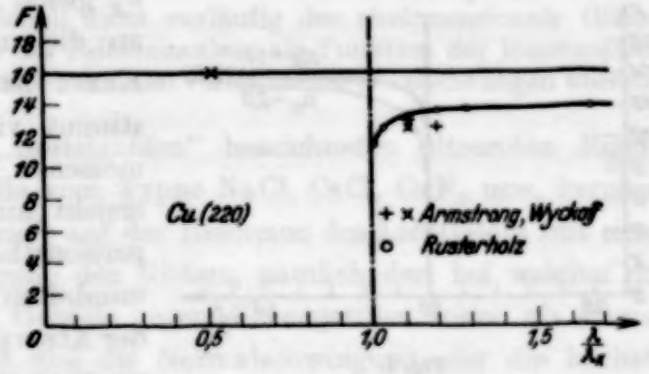


Fig. 4.

vorhanden. Hingegen fehlt das Maximum, das nach Wyckoff an der Stelle liegen sollte, die der Eigenstrahlung des Kupfers entspricht.

Man kann nun versuchen, den experimentell ermittelten Verlauf von F mit der Wellenlänge theoretisch nach der Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen zu berechnen. Solche Berechnungen sind von verschiedenen Seiten ausgeführt worden, so von Coster, Knol und Prins[1]), dann auch von Glocker und Schäfer[2]). Wir schließen uns dem Verfahren von Coster und Knol an.

Der Atomfaktor F wird in zwei Teile gespalten, einen Teil F_K, der von den K-Elektronen, und einen zweiten Teil F_R, der von den übrigen Elektronen herrührt:

$$F = F_K + F_R.$$

F_R wird erhalten, indem man von dem nach Hartree berechneten Wert F_H den Wert der K-Oszillatorenstärke n_K des Atoms subtrahiert

$$F_R = F_H - n_K.$$

---

[1]) D. Coster, K. S. Knol u. A. J. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930; D. Coster u. K. S. Knol, ebenda **75**, 340, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 459, 1933.

[2]) R. Glocker u. K. Schäfer, l. c.

F_K ist nach dem ersten Teil der Messungen unabhängig vom Streuwinkel. F_K berechnet sich nach der Dispersionstheorie auf der langwelligen Seite der Absorptionskante folgendermaßen:

$$F_K = n_K \left[1 + \frac{\ln(1-x^2)}{x^2}\right] \qquad x = \frac{\lambda_K}{\lambda}.$$

Fig. 5 zeigt den Verlauf der so berechneten Kurve. Dabei ist für n_K, wie für Fe, der Wert 1,3 benutzt worden. (Glocker und Schäfer nehmen n_K gleich der Zahl der K-Elektronen an; die aus diesem Wert resultierende Kurve ist ebenfalls eingetragen, sie stimmt viel schlechter mit den gemessenen Werten überein.) Man ersieht aus der Figur, daß die Dispersionstheorie die Verhältnisse zum mindesten auf der langwelligen Seite der Absorptionskante mit guter Übereinstimmung darzustellen vermag.

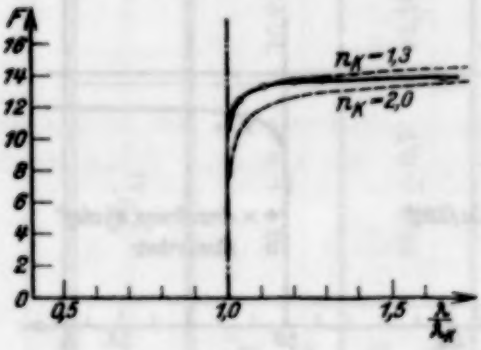


Fig. 5.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Scherrer für das ständige Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Physikal. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule, März 1933.

Über die Feinstruktur der Reststrahlen.

Von **M. Born** und **M. Blackman** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Februar 1933.)

Die Nebenmaxima der Reststrahlabsorption bei den Alkalihalogeniden werden theoretisch gedeutet. Als Modell dient vorläufig das eindimensionale Gitter. Bei diesem läßt sich die Lage der Nebenmaxima als Funktion der Ionenmassen berechnen; die Ergebnisse stimmen mit den vorhandenen Beobachtungen überein.

Einleitung. Die als „Reststrahlen" bezeichneten ultraroten Eigenfrequenzen der Ionenkristalle vom Typus NaCl, CsCl, CaF_2 usw. beruhen nach der elementaren Theorie[1]) auf der Resonanz des Lichtfeldes mit einer bestimmten Normalschwingung des Gitters, nämlich der, bei welcher die positiven Ionen als starres Gebilde gegen die negativen Ionen als starres Gebilde schwingen. Es ist dies *die* Normalschwingung, der die höchste Eigenfrequenz unter allen möglichen zukommt, kurz „Grenzschwingung" genannt. Da die Wellenlänge des Lichtes im Ultraroten (um 50 μ) außerordentlich lang ist gegen die Gitterkonstante (Faktor $\sim 10^5$), so kann das elektrische Feld des Lichtes als praktisch homogen angesehen werden, und dann leuchtet anschaulich ein und wird von der Rechnung bestätigt, daß keine andere als jene Grenzschwingung auf das Licht ansprechen kann; die durch die Endlichkeit des Verhältnisses Wellenlänge zu Gitterkonstante hervorgerufenen Abweichungen dürften nur von der relativen Größenordnung 10^{-5} sein.

Tatsächlich haben aber neuere Beobachtungen deutliche Nebenmaxima ergeben, die in einigen Fällen nicht viel schwächer als das Hauptmaximum sind. Und zwar sind diese Feinstrukturen sowohl in Absorption [von Barnes[2]), Czernysche Schule] an mehreren Alkalihalogeniden, am genauesten bei NaCl, KCl und LiF, beobachtet worden, als auch in Reflexion [von Korth[3]), Pohlsche Schule] an LiF und NaF. Bei letzteren Versuchen ist besonderer Wert auf äußerste Reinheit des Materials gelegt worden. Ein Zweifel an der Realität der Erscheinung oder ihre Erklärung

[1]) Literatur siehe bei M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig 1923.

[2]) B. Barnes, ZS. f. Phys. **75**, 723, 1932.

[3]) K. Korth, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1932, S. 576.

durch Beimengungen ist nicht mehr möglich, zumal die Lage und Höhe der stärksten Nebenmaxima durchaus reproduzierbar ist und einfachen Regeln folgt. Die Gittertheorie steht daher vor der Aufgabe, die Existenz der Nebenmaxima und diese Regeln zu erklären.

Der einzige Weg hierfür ist die Berücksichtigung der Anharmonizität der Bindungskräfte. Der oben angedeutete Beweis dafür, daß nur *eine* Normalschwingung, die Grenzschwingung, mit ultrarotem Licht in Resonanz kommen kann, beruht auf der Voraussetzung, daß die Normalschwingungen völlig unabhängig sind, was nur bei streng harmonischer Bindung der Fall ist. Läßt man diese Voraussetzung fallen, so besteht die Möglichkeit, daß Energie von der primär angeregten Grenzschwingung (maximaler Frequenz) auf andere Normalschwingungen übertragen wird, und es muß untersucht werden, ob dabei einzelne Frequenzen selektiv begünstigt sind, wie es die Beobachtungen zu zeigen scheinen.

Es existiert bereits eine eingehende Theorie der anharmonischen Kopplungen der Normalschwingungen in Kristallgittern. Zuerst hat Debye[1]) versucht, die Wärmeleitung von Kristallen durch diesen Mechanismus zu erklären; doch sind seine Überlegungen angezweifelt[2]) worden und halten in der Tat einer strengen Kritik nicht stand, da er die atomistische Gitterstruktur vernachlässigt und durch ein Kontinuum ersetzt hat. Die Aufklärung der Verhältnisse verdankt man Pauli[3]) und Peierls[4]); letzterer hat in einer ausführlichen[5]) Arbeit die Grundzüge einer Theorie der irreversiblen Vorgänge in Kristallen in voller Analogie zu den entsprechenden Erscheinungen in Gasen (H-Theorem, Wärmeleitung usw.) entwickelt. Seine Methode zur Berechnung der Kopplungswirkungen haben auch wir benutzt. Für unser Problem kommt aber mehr die genannte Arbeit von Pauli in Betracht, in der er die Breite (Dämpfung) der Reststrahlabsorptionen als Folge des Energieaustausches der Normalschwingungen berechnet. Pauli hat nur den Fall des eindimensionalen Kristalls (lineare Kette) behandelt und leider keine Rechnungen, sondern nur das Ergebnis mitgeteilt; er erhält für eine aus gleichen Massen m mit abwechselnden

---

[1]) P. Debye, Vorträge über die kinetische Theorie usw. Leipzig, Teubner, 1914.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **44**, 916, 1914; siehe auch L. S. Ornstein u. F. Zernike, Proc. Amsterdam **19**, 1295, 1916.

[3]) W. Pauli, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 10, 1925.

[4]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **3**, 1055, 1929.

[5]) Leider ist diese Arbeit schwer lesbar wegen der knappen Ausdrucksweise und vieler Druckfehler.

Ladungen $\pm e$ aufgebaute Kette, bei der nur Nachbarteilchen aufeinander wirken, die Dämpfungskonstante[1])

$$\gamma = \frac{8\,\varepsilon^2\,k\,T}{m\,\omega_0},$$

wo ε und ω_0 definiert sind durch den Ansatz für die potentielle Energie

$$m\,\frac{\omega_0^2}{4}\sum\left\{\frac{1}{2}\,(u_{n+1}-u_n)^2+\frac{\varepsilon}{3}\,(u_{n+1}-u_n)^3\right\}.$$

Unsere Überlegungen sind eine Verfeinerung der Paulischen; auch wir beschränken uns vorläufig auf die lineare Kette mit abwechselnd geladenen Ionen, von denen jedes nur mit den Nachbarn gekoppelt ist, berücksichtigen aber die Verschiedenheit der Massen. Es zeigt sich dann, daß die Dämpfungsgröße γ keine Konstante, sondern selbst wieder eine Funktion der Frequenz ist, die an ganz bestimmten, mit der Grenzschwingung einfach zusammenhängenden Stellen des Spektrums ausgeprägte Maxmima hat, deren Lage und Höhe in erster Linie von dem Massenverhältnis der beiden Ionensorten der Kette abhängt. Obwohl wir hier nur das eindimensionale Modell benutzen, stimmen unsere Formeln recht gut mit den Beobachtungen überein. Wir teilen hier nur kurz den Gedankengang und die Ergebnisse mit; die ausführliche Darstellung der Rechnungen und ein Versuch, sie auf das räumliche Gitter zu übertragen, soll einer späteren Veröffentlichung[2]) vorbehalten bleiben.

§ 1. Theoretische Ableitung der Nebenmaxima. Wir betrachten eine Kette von N Massenpunkten m mit der Ladung $+e$ und N Massenpunkten M von der Ladung $-e$, die abwechselnd in gleichen Abständen angeordnet sind. Anstatt Randbedingungen für die Verrückungen an den Enden nehmen wir, wie üblich, die Bedingung der Periodizität. Wir bezeichnen die Verrückungen der Punkte $(m, +e)$ mit u_{2n}, die der Punkte $(M, -e)$ mit u_{2n+1} und fordern $u_{2(n+N)} = u_{2n}$, $u_{2(n+N)+1} = u_{2n+1}$. E sei das elektrische Feld des Lichtes. Man kann nun komplexe Normalkoordinaten ξ_k, η_k $(k = -N \ldots + N)$ einführen, durch die sich die Verrückungen u_p $(p = 1, \ldots 2N)$ linear ausdrücken lassen, wobei die Energie, soweit sie harmonisch (zweiten Grades in den u_p) ist, in eine Summe der Absolutquadrate der ξ_k, η_k und ihrer zeitlichen Ableitungen übergeht. Diese Normalschwingungen sind bei Vernachlässigung der anharmonischen Glieder in

[1]) Pauli bezeichnet die Grenzfrequenz, die wir ω_0 nennen, mit $2\,\omega_0$.

[2]) Dissertation Blackman. (Queen Victoria Scholar of the University of South Africa.)

der Energie voneinander unabhängig und schwingen als lineare Oszillatoren mit den Frequenzen $\omega_k^{(1)}$ (ξ-Schwingung) und $\omega_k^{(2)}$ (η-Schwingung):

$$\left.\begin{aligned} &\left.\begin{matrix}\omega_k^{(1)2}\\ \omega_k^{(2)2}\end{matrix}\right\} = \frac{\alpha}{M\,m}\,(M+m \pm \sqrt{M^2+m^2+2\,M\,m\cos 2\,\varphi}), \quad \varphi = \frac{\pi\,k}{N} \\ &= \omega_0^2 \cdot \frac{1}{2}\left\{1 \pm \sqrt{1-\frac{M\,m}{\left(\frac{M+m}{2}\right)^2}\sin^2\varphi}\right\}; \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

dabei ist α die Konstante der quasielektrischen Kraft zwischen Nachbarionen (die zwischen entfernteren Ionenpaaren wird vernachlässigt). Die Abbildung zeigt den Verlauf der beiden Zweige $\omega^{(1)}$ und $\omega^{(2)}$ der Frequenzfunktion. Das Lichtfeld E beeinflußt allein die Normalschwingungen $k = 0, (\pm N)$, zu denen die Frequenzen

$$\omega_0^{(1)} = \sqrt{2\,\alpha\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)}, \quad \omega_0^{(2)} = 0 \qquad (2)$$

gehören; die zweite (η) entspricht einer uneigentlichen Schwingung (Translation), zur ersten (ξ) gehört eine Schwingungsform, bei der Nachbarpunkte entgegengesetzt schwingen:

$$\frac{u_{2\,n+1}}{u_{2\,n}} = -\frac{m}{M}.$$

Diese ξ-Normalschwingung hat ein elektrisches Moment.

Die Formel (2) gibt die Frequenz der Reststrahlschwingung, die in dieser Näherung durch eine Resonanzformel ohne Dämpfung dargestellt wird.

Wir berücksichtigen nun die Glieder der Energie, die dritter Ordnung in den u_p sind. Sie werden auch von dritter Ordnung in den Normalkoordinaten ξ_k, η_k; und zwar treten nur solche Produkte $\xi_k\,\xi_l\,\xi_j$ oder $\xi_k\,\eta_l\,\eta_j$ usw. auf, für die

$$k+l+j = 0 \quad \text{oder} \quad \pm N \qquad (3)$$

ist. Man führt nun mit Peierls die Amplituden a_k usw. der Normalkoordinaten[1]), die bei Vernachlässigung der Kopplungen dritter Ordnung konstant sind, als neue Variable ein; diese werden dann bei Berücksichtigung der Kopplungen langsam veränderlich und man kann ihre Zeitabhängigkeit mit den Methoden der Störungsrechnung bestimmen. Diese Amplituden werden dann Summen von Ausdrücken der Form

$$C_{k,l,j}\; e^{i\,(\pm\,\omega_k \pm \omega_l \pm \omega_j)\,t} \qquad (k+l+j = 0,\ \pm N). \qquad (4)$$

Für den Brechungs- bzw. Absorptionsindex kommt insbesondere die Störung

[1]) Tatsächlich muß man zwei Sorten von a_k einführen, $a_{k,+1}$ und $a_{k,-1}$, entsprechend den Zeitfaktoren $e^{i\,\omega_k\,t}$ und $e^{-i\,\omega_k\,t}$.

der Normalschwingungen ξ_0, $\xi_{\pm N}$, η_0, $\eta_{\pm N}$ in Betracht. Eliminiert man alle übrigen ξ_k, η_k, so ergeben sich für die a_0, α_N usw. Gleichungen der Form[1])

$$a(\omega_0 - \omega + i\gamma) = eE. \tag{5}$$

Die Dämpfungskonstante γ wird eine Summe von Ausdrücken der Form

$$\sum_l \frac{A_l}{\omega_l} \left| a^{(0)}_{N-l} \right|^2 \frac{\sin(\omega \pm \omega^{(\tau)}_{l-N} \pm \omega^{(\tau')}_l)\, t}{\omega \pm \omega^{(\tau)}_{l-N} \pm \omega^{(\tau')}_l} \qquad (\tau, \tau' = 1, 2), \tag{6}$$

wo die A_l bestimmte Konstanten (proportional dem Quadrat der anharmonischen Kopplung) und die a^0_l die Amplituden der freien (ungekoppelten) Normalschwingungen sind. Die Größen $|a^{(0)}_{N-l}|^2$ sind daher proportional der thermischen Energie, also bei höheren Temperaturen proportional kT.

Man verwandelt nun die in (6) auftretende Summe in ein Integral, indem man das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen einführt:

$$\varphi = \frac{\pi k}{N}; \qquad \mathrm{d}\varphi = \frac{\pi}{N} \cdot 1; \qquad -\pi < \varphi < +\pi.$$

Dann wird der Anteil (6) von γ

$$\frac{\pi k T}{2N} \int_{-\pi}^{+\pi} \mathrm{d}\varphi \, \frac{A(\varphi)}{\omega(\varphi)\, \omega^2(\pi - \varphi)} \, \frac{\sin\left(\omega \pm \omega^{(\tau)}(\pi - \varphi) \pm \omega^{(\tau')}(\varphi)\right) t}{\omega \pm \omega^{(\tau)}(\pi - \varphi) \pm \omega^{(\tau')}(\varphi)}. \tag{7}$$

Der Wert dieses Integrals wird wesentlich bestimmt durch die Stellen, wo

$$x = \omega \pm \omega^{(\tau)}(\pi - \varphi) \pm \omega^{(\tau')}(\varphi) = 0 \tag{8}$$

ist; hier hat man für $\omega^{(\tau)}(\varphi)$ den Wert aus (1) einzusetzen. Da die ω positiv sind und $\omega^{(1)}(\varphi) > \omega^{(2)}(\varphi)$ vorausgesetzt ist, so gibt es nur vier Kombinationen der Vorzeichen und τ, τ'-Werte $(= 1, 2)$, für die Gleichung (8) erfüllbar ist, nämlich [wegen $\omega^{(\tau)}(\pi - \varphi) = \omega^{(\tau)}(\varphi)$]

$$\left.\begin{aligned} x &= \omega - 2\omega^{(1)}(\varphi), & x &= \omega - 2\omega^{(2)}(\varphi), \\ x &= \omega - \left(\omega^{(1)}(\varphi) + \omega^{(2)}(\varphi)\right), & x &= \omega - \left(\omega^{(1)}(\varphi) - \omega^{(2)}(\varphi)\right). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Rechts stehen die Kombinationsfrequenzen zu zweien.

Man verwandle nun das Integral (7) über φ in eines über die in (8) eingeführte Variable x; dann hat es die Form

$$\int F(x) \, \frac{\sin xt}{x} \, \frac{\mathrm{d}x}{D(x, \omega)}; \tag{10}$$

hier ist

$$D(x, \omega) = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\varphi} = D(\varphi), \tag{11}$$

[1]) Auf Einzelheiten der komplizierten Rechnung können wir hier nicht eingehen.

wobei für φ diejenige Funktion von x, ω einzusetzen ist, die man aus einer der vier Gleichungen (9) durch Auflösen erhält. Der Wert des Integrals (10) ist bekanntlich

$$\pi \frac{F(0)}{D(0, \omega)}. \tag{12}$$

Aus solchen Ausdrücken setzt sich die Dämpfung γ additiv zusammen; sie ist also im allgemeinen keine Konstante, sondern eine Funktion von ω.

Die Darstellung (12) versagt, wo der Nenner $D = 0$ wird: die Umgebung von $D = 0$ wird ein Gebiet anomal großer Absorption sein, und wir wollen zeigen, daß gerade dieses Verhalten der Absorption γ die beobachtete Feinstruktur der Reststrahlen erklärt.

Aus den Frequenzkurven (Fig. 1) liest man die Stellen horizontaler Tangenten $D(\varphi) = 0$ ab: bei der oberen Kurve $\omega^{(1)}$ liegen sie an den Enden und in der Mitte des ganzen φ- oder k-Bereichs, bei der unteren Kurve $\omega^{(2)}$ nur in der Mitte. Wir schreiben die zugehörigen Frequenzwerte an:

k	0	$N/2$	N
φ	0	$\pi/2$	π
$\omega^{(1)}$	ω_0	ω_1	ω_0
$\omega^{(2)}$	—	ω_2	—

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 \sqrt{\frac{M}{M+m}}, \\ \omega_2 &= \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M+m}}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo ω_0 die durch (2) definierte „ungestörte" Absorptionsfrequenz ist. Die Stellen anomaler Absorption erhält man nun, indem man in (9) $x = 0$ setzt und für $\omega^{(1)}(\varphi)$ und $\omega^{(2)}(\varphi)$ die hier angegebenen Werte einführt. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} &2\omega_0, \\ &2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \\ &\omega_1 - \omega_2. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

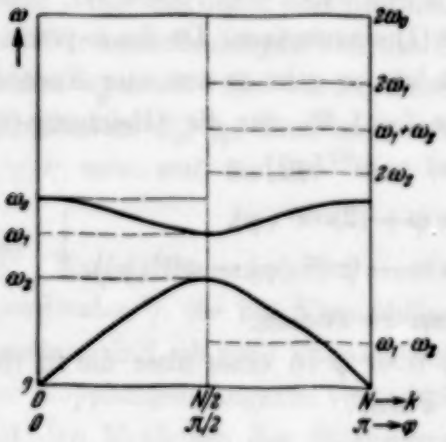


Fig. 1.

Nun zeigt aber die Rechnung, daß nur die Kombinationsfrequenzen

$$\omega_1 + \omega_2, \quad \omega_1 - \omega_2,$$

aber nicht die Oberschwingungen $2\omega_0$, $2\omega_1$, $2\omega_2$ als Maxima der Absorptionsgröße $\gamma(\omega)$ auftreten können. Es folgt das aus der Symmetrie des mechanischen Systems[1]).

Ehe wir dies aber an der Erfahrung prüfen, wollen wir noch kurz den Grenzfall gleicher Massen $M = m$ betrachten. Dann fällt die in der letzten

[1]) Wir haben Herrn Dr. Teller dafür zu danken, daß er uns auf diese „Auswahlregel" hingewiesen hat.

Zeile von (14) angeschriebene „Differenzfrequenz" $\omega_1 - \omega_2$ fort; die drei in der zweiten Zeile stehenden Frequenzen fallen zusammen nach $\omega_0\sqrt{2}$. γ wird in diesem Falle konstant[1]), man erhält genau die Paulische Formel (s. Einleitung).

§ 2. Diskussion. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung der gemessenen Absorptionskurven zeigt, daß die Hauptanomalie ungefähr bei $\omega_0\sqrt{2}$ liegt, wo sie theoretisch für gleiche Massen zu erwarten ist. Auch bei verschiedenen Massen weicht $\omega_1 + \omega_2$ sehr wenig von $\omega_0\sqrt{2}$ ab; denn wenn man $x = \dfrac{M-m}{M}$ setzt, wird nach (13)

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_0 \frac{\sqrt{m}+\sqrt{M}}{\sqrt{m}+\sqrt{M}} = \omega_0 \frac{\sqrt{1-x}+1}{\sqrt{2}+x} = \omega_0\sqrt{2}\left(1 - \frac{5}{32}x^2 + \ldots\right),$$

weicht also nur in zweiter Ordnung von $\omega_0\sqrt{2}$ ab.

Beim Vergleich unserer Formel mit den Messungen von Barnes ist zu beachten, daß die Theorie sich nur auf den eindimensionalen Fall bezieht. Es scheint uns plausibel, daß auch bei räumlichen Gittern vom NaCl-Typ die Grenzfrequenzen der beiden Zweige näherungsweise durch dieselben, nur von den Massen abhängigen Ausdrücke gegeben werden. Folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Wellenlängen (in μ) zugleich mit einem Versuch der Zuordnung.

	LiF		NaCl		KCl	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
ω_0	32,6	(36,6)	61	(61)	71	(71)
	—	—	51	—	61	—
$\omega_1 + \omega_2$	25 bis 28	24,0	41	43,4	51	50,2
	18 bis 20	—	—	—	—	—
$\omega_1 - \omega_2$	—	100,0	(400)?	402	—	2167

Eine der gemessenen Wellenlängen läßt sich bei allen Substanzen zwanglos der theoretischen Schwingung $\omega_1 + \omega_2$ zuordnen. Bei NaCl und KCl sind überdies noch je ein langwelligeres Maximum, bei LiF ein kurzwelliges beobachtet worden; es wäre zu wünschen, daß die Realität dieser noch einmal experimentell kontrolliert würde. Es könnte aber sein, daß die

[1]) γ ist konstant allerdings nur im Intervall von $\omega = 0$ bis $\omega_0\sqrt{2}$, während $\gamma = 0$ wird für $\omega > \omega_0\sqrt{2}$. Tatsächlich hat M. Czerny (ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930) einen starken Abfall der Absorption in dieser Gegend gefunden; er spricht von einem „Versagen der Dispersionsformel", während tatsächlich unsere Theorie die Verhalten fordert.

Theorie für *räumliche* Gitter weitere Nebenmaxima ergibt. Für die Schwingung $\omega_1 - \omega_2$ ist, soweit wir sehen, in der Literatur kein experimenteller Beleg zu finden; doch hat uns Herr Czerny mitgeteilt, daß er bei NaCl ein Anwachsen der Absorption gegen die Stelle 400 μ hin beobachtet hat, was wir in der Tabelle angedeutet haben.

Die Messungen von Korth sind zu einer quantitativen Prüfung weniger geeignet, weil sie den Reflexions- und nicht den Absorptionsverlauf betreffen. Er findet bei NaF und LiF je nur ein Maximum, dessen Lage gut mit der Schwingung $\omega_1 + \omega_2$ übereinstimmt. — Die Berechnung der Intensitäten der Nebenmaxima soll später erfolgen.

Zur Theorie des Austauschproblems und des Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen.

Von **Chr. Møller** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 3. März 1933.)

Es wird gezeigt, daß die Blochsche Behandlung der Slaterschen Säkulargleichung für ein System von Atomen mit je einem Valenzelektron mittels Einführung einer „Hamiltonfunktion des Austauschproblems" unmittelbar auf den Fall von beliebig vielen Valenzelektronen bei jedem Atom verallgemeinert werden kann. Der Ausdruck für die Hamiltonfunktion bleibt sogar unverändert, so daß das allgemeine Problem ebenso leicht zu behandeln ist wie das spezielle. Als einfache Anwendung wird der Ferromagnetismus eines einfach kubischen Kristalls mit z Valenzelektronen an jedem Atom bei tiefen Temperaturen untersucht.

§ 1. Wie Bloch[1]) gezeigt hat, ist die Lösung der Slaterschen Säkulargleichung für die Energiewerte eines Systems von Atomen mit je *einem* Valenzelektron äquivalent mit der Lösung der Eigenwertgleichung eines gewissen quantenmechanischen Systems, dessen Hamiltonfunktion als einfache Funktion kanonischer Variabler darstellbar ist.

Der Übergang vom Slaterschen zum Blochschen Problem ist ganz analog dem bekannten Übergang von der Konfigurationsraummethode zur Methode der gequantelten Wellengleichung bei gleichartigen Teilchen, welche der Bosestatistik genügen. Die Existenz einer Hamiltonfunktion des Austauschproblems ist nützlich für die Behandlung vieler Probleme, und wir wollen jetzt zeigen, daß die Blochsche Umformung des Slaterschen Problems allgemein möglich ist, indem wir uns von der Annahme befreien, daß jedes Atom nur ein Valenzelektron hat.

Wir betrachten also eine Anzahl von ν im allgemeinen verschiedenen Atomen, welche wir durch einen Index s voneinander unterscheiden. Das s-te Atom möge außer abgeschlossenen Schalen z_s Valenzelektronen haben. Wir nehmen an, daß der Grundzustand sämtlicher Atome ein S-Zustand ist. Die spinfreien Eigenfunktionen seien $u_s(q_1 q_2 \dots q_{z_s})$ und antisymmetrisch in ihren Argumenten (die u_s werden allein als Funktionen der Koordinaten der Valenzelektronen aufgefaßt, die Wirkung der abgeschlossenen Schalen denken wir uns als Abschirmung der Kernladung bei der Berechnung von u_s in Betracht gezogen). Das s-te Atom hat also einen Gesamtspin gleich $z_s/2$. Die antisymmetrische Funktion u_s haben

[1]) F. Bloch, Leipziger Habilitationsschrift; ZS. f. Phys. **74**, 295, 1932, Gleichung (7).

wir mit einer in den Spinvariablen symmetrischen Spinfunktion zu multiplizieren. Es gibt $z_s + 1$ solche zueinander orthogonale Funktionen v_{N_s} entsprechend den $z_s + 1$ verschiedenen Werten $0, 1, \ldots z_s$ von N_s. (N_s bedeutet hier die Anzahl der „nach rechts" gerichteten Spine am s-ten Atom.) Der Grundzustand ist also $(z_s + 1)$-fach entartet.

Wir erhalten jetzt eine antisymmetrische Eigenfunktion des ungestörten Problems, indem wir den Ausdruck

$$\psi_{N_f} = \sqrt{\frac{\prod_f s_f!}{Z!}} \sum_P \delta_P P \prod_f u_f v_{N_f} \tag{1}$$

bilden. Hier steht N_f in ψ_{N_f} als Abkürzung für die sämtlichen Indizes $N_1, N_2 \ldots N_r$ und $Z = \sum_s z_s$ ist die totale Anzahl von Elektronen. P bedeutet einen Austausch von Elektronen verschiedener Atome und δ_P ist plus oder minus Eins, je nachdem P eine gerade oder ungerade Permutation ist. Die Summation ist über sämtliche verschiedenen Austausche zu erstrecken. Ihre Anzahl ist offenbar gleich $Z!/\prod_f z_f!$

Lassen wir die Größen (N_f) unabhängig die Werte $(0, 1, \ldots z_f)$ durchlaufen, so erhalten wir $\prod_f (z_f + 1)$ linear unabhängige Eigenfunktionen, welche in nullter Näherung alle zum selben Energiewert des Totalsystems gehören. Es sei V die gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen. Wir bilden dann die folgende Matrix[1]):

$$(N_f | V_1 | N'_f) = \Big(\prod_f u_f v_{N_f}, V \prod_f u_f v_{N'_f}\Big) - \sum_T \Big(T \prod_f u_f v_{N_f}, V \prod_f u_f v_{N'_f}\Big),$$

deren Eigenwerte in erster Näherung mit den Energiewerten des gestörten Problems übereinstimmen[2]). Hier bedeutet T eine Austauschtransposition zweier Elektronen von verschiedenen Atomen, und die Summation ist über alle verschiedenen Austauschtranspositionen zu erstrecken. Da

$$(T \prod_f u_f v_{N_f}, V \prod_f u_f v_{N'_f}) = (T \prod_f u_f, V \prod_f u_f)\ (T \prod_f v_{N_f}, \prod_f v_{N'_f})$$

und

$$(T \prod_f u_f, V \prod_f u_f) = (T' \prod_f u_f, V \prod_f u_f),$$

---

[1]) Das skalare Produkt (f, g) zweier Größen f und g, welche von stetigen Variablen x und diskreten Indizes n abhängen, ist hier definiert durch:

$$(f, g) = \sum_n \int \overline{f(x, n)}\, g(x, n)\, \mathrm{d}x$$

[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **64**, 729, 1930.

wenn T und T' verschiedene Austauschtranspositionen der Elektronen desselben Atompaares bedeuten, erhalten wir für die Störungsmatrix einfach

$$(N_f | V_1 | N'_f) = J_E \prod_f \delta_{N_f, N'_f} - \sum_{s<t} J_{st} \sum_{T_{st}} (T_{st} \prod_f v_{N_f}, \prod_f v_{N'_f}). \quad (2)$$

T_{st} bedeutet eine Austauschtransposition zwischen den Atomen s und t und $\sum_{T_{st}}$ deutet an, daß man die Summe über alle verschiedenen Austauschtranspositionen dieser Art zu nehmen hat. J_{st} ist das Austauschintegral zwischen dem s-ten und t-ten Atom, während J_E einfach die Energie der Ladungswolken darstellt.

Fassen wir die Transpositionen mit Dirac als dynamische Variable auf, so können wir (2) in der Form

$$V_1 = J_E \cdot E - \sum_{s<t} J_{st} \sum_{T^{(\sigma)}_{st}} T^{(\sigma)}_{st}$$

schreiben, wo E die identische Permutation und $T^{(\sigma)}_{st}$ eine Austauschtransposition zwischen s und t ist, die nur auf die Spinvariablen wirkt. Nach Dirac[1]) hängt eine Transposition $T^{(\sigma)}_{ik}$ zwischen zwei Elektronen i und k in sehr einfacher Weise mit den Spinvektoren σ_i und σ_k der beiden Elektronen zusammen, es ist nämlich

$$T^{(\sigma)}_{ik} = \tfrac{1}{2}\{1 + (\sigma_i, \sigma_k)\}.$$

Wir erhalten also für V_1 den Ausdruck

$$V_1 = J_E E - \sum_{s<t} J_{st} \frac{z_s z_t}{2} - \sum_{s<t} 2 J_{st} \left(\frac{1}{2} \sum_i \sigma^s_i, \frac{1}{2} \sum_k \sigma^t_k \right). \quad (3)$$

$\frac{1}{2}\sum_i \sigma^s_i$ bzw. $\frac{1}{2}\sum_k \sigma^t_k$ ist der totale Spinvektor des s-ten bzw. t-ten Atoms.

Die Slaterschen Säkulargleichungen lauten jetzt in unserem Falle[2])

$$\varepsilon' c(N_f) = \sum_{(N'_f)} (N_f | V_1 | N'_f)\, c(N'_f); \quad (N_f) = (0, 1 \ldots z_f). \quad (4)$$

Aus (2) erkennt man leicht, daß die Diagonalelemente $(N_f | V_1 | N_f)$ von V_1 durch

$$\begin{aligned}(N_f | V_1 | N_f) &= J_E - \sum_{s<t} J_{st} (N_s N_t + n_s n_t) \\ &= J_E - \sum_{s<t} J_{st} z_s z_t + \sum_{s<t} J_{st} (N_s n_t + n_s N_t) \end{aligned} \quad (5)$$

---

[1]) P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics. Oxford 1930. S. 215.

[2]) Vgl. M. Born, l. c.

gegeben sind. Hier bedeutet $n_s = z_s - N_s$ $(s = 1, 2, \ldots \nu)$ die Anzahl von Linkselektronen, welche in der Verteilung (N_f) am s-ten Atom sitzen.

$N_s N_t + n_s n_t$ ist gleich der Anzahl der verschiedenen Austausche zwischen s und t, welche nur parallel gerichtete Spine vertauschen.

Von den nichtdiagonalen Elementen in (2) sind nur diejenigen von Null verschieden, bei denen die Verteilung (N'_f) aus (N_f) durch einen Austausch genau zweier antiparalleler Spine hervorgeht, bei denen also

$$N'_s = N_s \pm 1, \; N'_t = N_t \mp 1$$

und alle anderen N'_f gleich N_f sind (s, t ein beliebiges Atompaar). In einem solchen Falle ist einfach[1])

$$(N_f | V_1 | N'_f) = -J_{st}\sqrt{pq}. \tag{6}$$

Hier bedeutet p die Anzahl der verschiedenen Transpositionen antiparalleler Spine, welche die Verteilung (N_f) in (N'_f) überführen, und q die Anzahl derjenigen, welche (N'_f) in (N_f) verwandeln.

Für

$$N'_s = N_s + 1, \quad N'_t = N_t - 1, \quad N'_f = N_f \; (f \neq s, t)$$

ist offenbar

$$p = n_s N_t, \quad q = (N_s + 1)(n_t + 1),$$

und im Falle

$$N'_s = N_s - 1, \quad N'_t = N_t + 1, \quad N'_f = N_f \; (f \neq s, t)$$

ist

$$p = N_s n_t, \quad q = (n_s + 1)(N_t + 1).$$

Nach (5) und (6) erhalten wir also für (4)

$$\begin{aligned} \varepsilon\, c(N_f) = &\sum_{s<t} J_{st}(N_s n_t + n_s N_t)\, c(N_f) \\ &- \sum_{s<t} J_{st}\{\sqrt{N_s n_t (n_s + 1)(N_t + 1)}\, c(\ldots N_s - 1 \ldots N_t + 1 \ldots) \\ &\quad + \sqrt{n_s N_t (N_s + 1)(n_t + 1)}\, c(\ldots N_s + 1 \ldots N_t - 1 \ldots)\}, \end{aligned} \tag{7}$$

wo

$$\varepsilon = \varepsilon' - J_E + \tfrac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st} z_s z_t$$

gesetzt ist.

Ebenso wie Bloch führen wir jetzt statt der $c(N_f)$ neue Größen $a(N_1 N_2 \ldots n_1 n_2 \ldots) = a(N_f, n_f)$ ein, welche explizit sowohl von (N_f) als auch von (n_f) abhängen. Die N_f und n_f werden hier als unabhängige Variable angesehen. Für $N_f + n_f = z_f$, $f = 1, 2 \ldots \nu$ sollen die $a(N_f, n_f)$

[1]) Vgl. W. Heitler u. G. Rumer, Göttinger Nachrichten 1930, S. 277.

mit den $c(N_f)$ übereinstimmen. Für $N_f + n_f \neq Z_f$ dagegen haben die a keine direkte Verbindung mit dem hier betrachteten Slaterschen Problem. Es seien ferner Δ_s^+, Δ_s^-, δ_s^+, δ_s^- gewisse Operatoren definiert durch

$$\left.\begin{aligned} \Delta_s^+ a(N_f, n_f) &= a(N_1 \ldots N_s + 1 \ldots, n_f), \\ \Delta_s^- a(N_f, n_f) &= a(N_1 \ldots N_s - 1 \ldots, n_f), \\ \delta_s^+ a(N_f, n_f) &= a(N_f, n_1 \ldots n_s + 1 \ldots). \\ \delta_s^- a(N_f, n_f) &= a(N_f, n_1 \ldots n_s - 1 \ldots). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Dann ist offenbar (7) äquivalent der Gleichung

$$\begin{aligned} &\varepsilon a(N_f, n_f) \\ &= -\tfrac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} \{\sqrt{N_s n_t (n_s + 1)(N_t + 1)}\, \Delta_s^- \Delta_t^+ \delta_t^- \delta_s^+ - N_s n_t \\ &\quad + \sqrt{n_s N_t (N_s + 1)(n_t + 1)}\, \delta_s^- \delta_t^+ \Delta_t^- \Delta_s^+ - n_s N_t\} a(N_f, n_f). \end{aligned} \tag{9}$$

Noch einfacher wird die Gleichung, wenn man die folgenden Operatoren einführt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_s^\dagger &= N_s^{1/2} \Delta_s^-, \quad & \varphi_s &= \Delta_s^+ N_s^{1/2}; \\ \psi_s^\dagger &= n_s^{1/2} \delta_s^-, & \psi_s &= \delta_s^+ n_s^{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Für diese gilt nach (10) und (8) die Vertauschungsrelation

$$\varphi_s \varphi_t^\dagger - \varphi_t^\dagger \varphi_s = \delta_{st} \quad \text{und} \quad \psi_s \psi_t^\dagger - \psi_t^\dagger \psi_s = \delta_{st}. \tag{10'}$$

(9) wird dann einfach

$$\varepsilon a(N_f, n_f) = \tfrac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} (\varphi_s^\dagger \psi_t^\dagger - \psi_s^\dagger \varphi_t^\dagger)(\varphi_s \psi_t - \psi_s \varphi_t) \cdot a(N_f, n_f). \tag{11}$$

Das ist genau dieselbe Gleichung wie bei Bloch. Das Slatersche Problem ist also äquivalent der Lösung einer Schrödingergleichung mit der Hamiltonfunktion

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} (\varphi_s^\dagger \psi_t^\dagger - \psi_s^\dagger \varphi_t^\dagger)(\varphi_s \psi_t - \psi_s \varphi_t) \tag{12}$$

oder genauer gesagt, die Lösungen der Slaterschen Gleichung (4) sind identisch mit denjenigen Lösungen des Hamiltonproblems (11), (12), für welche die Größen $\varphi_f^\dagger \varphi_f + \psi_f^\dagger \psi_f = N_f + n_f$ die Werte z_f haben.

Man erkennt ebenso wie in der Blochschen Arbeit, daß alle Größen $\varphi_f^\dagger \varphi_f + \psi_f^\dagger \psi_f$ mit H vertauschbar sind, also Integrale der entsprechenden Bewegungsgleichungen darstellen. Wir können das eben Gesagte auch so ausdrücken: Betrachten wir auf einmal sämtliche Slaterschen Gleichungen (4), welche man erhält, wenn die (z_f) alle ganzzahligen positiven Wertsysteme durchlaufen und denken wir uns, daß die Austauschintegrale zwischen s und t für alle Wertsysteme der (z_f) gleich J_{st} sind; dann sind die Lösungen dieser unendlichen Anzahl von Slaterschen Problemen

identisch mit den Lösungen des Hamiltonschen Problems (11), (12). In dieser Weise erhalten alle Lösungen von (11), (12) eine einfache physikalische Bedeutung, während bei Bloch nur diejenigen mit $\varphi_f^\dagger \varphi_f + \psi_f^\dagger \psi_f$ einen physikalischen Sinn hatten. Alle Resultate, welche Bloch für den Fall $z_f = 1$ ($f = 1, 2 \ldots \nu$) mittels (11) und (12) erhielt, lassen sich nun mühelos auf den Fall beliebiger z_f übertragen.

§ 2. Als einfache Anwendung der Resultate des vorigen Abschnitts untersuchen wir den Ferromagnetismus eines kubischen Kristalls bei tiefen Temperaturen. Wir nehmen an, daß sich an jedem Atom z Valenzelektronen befinden; also es ist $z_s = z$ für alle s. Weiter machen wir die übliche Annahme, daß J_{st} nur für benachbarte Atome merklich von Null verschieden ist und dort den konstanten Wert J hat. Bei tiefen Temperaturen können wir nun das Gitter durch ein Kontinuum ersetzen, die verschiedenen Punkte im Kristall werden dann statt durch s durch die stetigen Veränderlichen x, y und z charakterisiert. Die Hamiltonfunktion (12) wird dann

$$H = \frac{J}{a}\int \{(\varphi^\dagger \psi_x^\dagger - \psi^\dagger \varphi_x^\dagger)(\varphi \psi_x - \psi \varphi_x) + (\varphi^\dagger \psi_y^\dagger - \psi^\dagger \varphi_y^\dagger)(\varphi \psi_y - \psi \varphi_y) + (\varphi^\dagger \psi_z^\dagger - \psi^\dagger \varphi_z^\dagger)(\varphi \psi_z - \psi \varphi_z)\}\, \mathrm{d}\tau, \tag{13}$$

wo a die Gitterkonstante bedeutet und das Integral über den ganzen Kristall zu erstrecken ist. Die φ und ψ sind hier natürlich Funktionen von x, y und z. Die entsprechenden Bewegungsgleichungen für φ und ψ lauten

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi} &= J a^2 \{2(\operatorname{grad}\psi^\dagger, \psi \operatorname{grad}\varphi - \varphi \operatorname{grad}\psi) + \psi^\dagger(\psi \Delta\varphi - \varphi \Delta\psi)\}, \\ \frac{h}{2\pi i}\dot{\psi} &= J a^2 \{2(\operatorname{grad}\varphi^\dagger, \varphi \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\varphi) + \varphi^\dagger(\varphi \Delta\psi - \psi \Delta\varphi)\} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

und entsprechende Gleichungen für die adjungierten Größen $\varphi^\dagger, \psi^\dagger$. Ferner haben wir die Nebenbedingung $\varphi^\dagger \varphi + \psi^\dagger \psi = z$. In (13) und (14) kommt z explizit nicht vor, nur in der Nebenbedingung tritt z auf.

Für diejenigen Zustände, in denen die Anzahl der Rechtsspine klein ist gegen die Gesamtzahl $Z = z \cdot \nu$ sämtlicher Elektronen und die bei tiefen Temperaturen die Hauptrolle spielen, können wir nun genau wie im Falle $z = 1$ φ als klein und ψ als praktisch konstant ansehen. Die Gleichungen (14) reduzieren sich dann auf

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi} = \psi^\dagger \psi J a^2 \Delta\varphi, \quad \dot{\psi} = 0.$$

Das ist genau dieselbe Gleichung wie bei Bloch, dort war aber wegen der Nebenbedingung $\psi^\dagger \psi$ gleich Eins zu setzen, hier ist dagegen $\psi^\dagger \psi$ gleich z.

Also ist

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = z J a^2 \Delta \varphi \tag{15}$$

und für die Energie (13) ergibt sich

$$H = z J a^2 \cdot \frac{1}{a^3}\int (\operatorname{grad} \varphi^\dagger, \operatorname{grad} \varphi)\, \mathrm{d}\tau. \tag{13'}$$

Diese Gleichungen zusammen mit den Vertauschungsrelationen für φ und $\varphi^\dagger$ zeigen uns, daß die Energieniveaus in der hier betrachteten Näherung äquivalent sind den Energieniveaus einer Reihe von idealen Bosegasen, welche aus $1, 2 \ldots r \ldots$ gleichen Teilchen der Masse $M = \dfrac{h^2}{8\pi^2 z J a^2}$ bestehen und je in einem Kasten mit der Kantenlänge $L = G \cdot a$ eingeschlossen sind. In dieser Korrespondenz entsprechen die Gase mit $1, 2, 3 \ldots r \ldots$ Teilchen den Lösungen des Blochschen Problems, wo die Anzahl N der Rechtsspine gleich $1, 2 \ldots r \ldots$ ist.

Für $N = 1$ erhalten wir also die folgenden Energiewerte

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2M}\left[\left(\frac{hk}{L}\right)^2 + \left(\frac{hl}{L}\right)^2 + \left(\frac{hm}{L}\right)^2\right] = zJ\left[\left(\frac{2\pi k}{G}\right)^2 + \left(\frac{2\pi l}{G}\right)^2 + \left(\frac{2\pi m}{G}\right)^2\right]. \tag{16}$$

Der Index p steht als Abkürzung für die drei Indizes k, l, m, welche alle ganzzahligen Werte durchlaufen. Daß wir hier für $N = 1$ unendlich viele Zustände erhalten, während es in Wirklichkeit nur ν solche gibt, kommt daher, weil wir das Gitter durch ein Kontinuum ersetzt haben. Dies ist natürlich nur dann erlaubt, wenn die de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\left(\frac{hk}{L}\right)^2 + \left(\frac{hl}{L}\right)^2 + \left(\frac{hm}{L}\right)^2}}$$

groß ist gegen die Gitterkonstante a. Also (14) ist nur richtig für $|k, l, m| \ll G$. Das braucht uns jedoch nicht zu stören, weil in der Zustandssumme sowieso nur die gegen G kleinen Werte von $|k, l, m|$ merklich in Betracht kommen. Für $N = r$ kann man die verschiedenen Zustände dadurch charakterisieren, daß man angibt, welche Anzahl ν_p von Teilchen (Rechtsspine) in den verschiedenen Zuständen $p = (k, l, m)$ vorhanden sind. Die entsprechenden Energiewerte sind dann

$$\varepsilon_{\nu_p} = \sum_p \nu_p \varepsilon_p, \quad \sum_p \nu_p = r.$$

Hat man nun ein äußeres nach links gerichtetes Magnetfeld H, so ist die zusätzliche magnetische Energie für die Zustände mit $N = r$ gegeben durch

$$-2\mu\left(\frac{Z}{2}-r\right)H \qquad (\mu = \text{Bohrsches Magneton}).$$

Für die Zustandssumme ergibt sich dann

$$S = \sum_{r=0}^{Z}\sum_{(\nu_p)} e^{-\frac{1}{kT}\left\{-Z\mu H+\sum\limits_p \nu_p(\varepsilon_p+2\mu H)\right\}},$$

wo die Summation über (ν_p) mit der Nebenbedingung $\sum\limits_p \nu_p = r$ zu verstehen ist. Die Berechnung dieses Ausdrucks verläuft nun genau wie bei Bloch[1]) und man erhält

$$S = e^{\frac{ZH\mu}{kT}}\cdot\prod_p \frac{1}{1-e^{-\frac{\varepsilon_p+2H\mu}{kT}}}.$$

Das mittlere magnetische Moment ist also

$$\overline{M} = kT\frac{\partial \ln S}{\partial H} = Z\mu - 2\mu\sum_p \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p+2H\mu}{kT}}-1}$$

und nach (14)

$$\left.\begin{aligned}\overline{M} &= Z\mu - 2\mu\sum_{k,l,m}\frac{1}{e^{\beta\left[\left(\frac{2\pi k}{G}\right)^2+\left(\frac{2\pi l}{G}\right)^2+\left(\frac{2\pi m}{G}\right)^2\right]+\alpha}-1},\\ \beta &= \frac{zJ}{kT},\quad \alpha = \frac{2H\mu}{kT},\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

oder wenn man

$$\xi = \frac{2\pi k}{G},\quad \eta = \frac{2\pi l}{G},\quad \zeta = \frac{2\pi m}{G}$$

einführt, die Gleichung $G^3 = v = Z/z$ beachtet und die Summation durch eine Integration ersetzt,

$$\overline{M} = Z\mu - 2\mu\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3\iiint\frac{d\xi\,d\eta\,d\zeta}{e^{\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\alpha}-1}$$

$$= Z\mu\left[1-\frac{1}{z\beta^{3/2}}\cdot\frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{u}\,d\bar{u}}{e^{u+\alpha}-1}\right],\quad u = \beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2).$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

Setzen wir hier H, d. h. α gleich Null, so erhalten wir unter Beachtung von (17) für das Verhältnis ζ zwischen der Sättigungsmagnetisierung $\overline{M}(0)$ bei der Temperatur T und dem Wert $\overline{M}_0 = Z\mu$ beim absoluten Nullpunkt den folgenden Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \zeta &= 1 - \frac{a}{z}\left(\frac{kT}{zJ}\right)^{3/2}, \\ a &= \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\,du}{e^u - 1} = 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(4\pi n)^{3/2}} = 0{,}1174. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Für die Curietemperatur des einfach kubischen Gitters erhält man nach der Heisenbergschen Theorie, wenn man die gewöhnliche Annahme macht, daß alle Zustände mit demselben Spindrehimpuls praktisch zusammenfallen, den folgenden Ausdruck[1])

$$T_C = \frac{Jz(z+2)}{k}.$$

Wenn wir annehmen, daß dieser Ausdruck für T_C einigermaßen richtig ist, so erhalten wir für ζ als Funktion von T/T_C

$$\zeta = 1 - a\frac{(z+2)^{3/2}}{z}\left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}. \tag{19}$$

Nach der Heisenbergschen Theorie erhält man dagegen für tiefe Temperaturen[2]):

$$\zeta = 1 - \frac{2}{z}e^{-\frac{6T_C}{(z+2)T}}.$$

(19) geht natürlich für $z = 1$ in die Blochsche Formel über[3]).

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Februar 1933.

---

[1]) Vgl. I. H. van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities Oxford 1932, S. 332. Daß das dort benutzte J dasselbe ist wie unser J, erkennt man sofort durch einen Vergleich von (3) mit dem von van Vleck S. 324 angegebenen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie.

[2]) Ebenda S. 338.

[3]) Abgesehen von einem Faktor 2 in dem Ausdruck für a, der in den Blochschen Rechnungen herausgefallen ist.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen.

Von **W. Kluge** und **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933.)

In Fortsetzung unserer früheren Untersuchung (s. unten) werden Versuche mitgeteilt über die Reproduzierbarkeit der Elektroneninterferenzen, Einfluß der Temperatur auf die Elektronenreflexion und den Photoeffekt, zwei ungeklärte Erscheinungen, „Richtungsabhängigkeit" und „Reflexionsprung", und über Wirkung von Verunreinigungen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse führt zur Feststellung der Voltlage und zur Zuordnung der Beugungsmaxima. Zusammenfassung s. am Schluß.

Zweiter Teil.

Spezielle Versuchsergebnisse.

1. Die Reproduzierbarkeit der Elektroneninterferenzen. Im Teil I unserer Untersuchung[1]) konnten wir zeigen, daß an Alkalimetalloberflächen Elektronen zum Teil in diskreten Winkelbereichen reflektiert werden. Die aufgefundenen Maxima haben wir als Elektroneninterferenzen am Kristallgitter des Alkalimetalls gedeutet. Wir stützten uns dabei auf die Messungen über das spektrale lichtelektrische Emissionsvermögen derselben Oberflächen und konnten durch Vergleich mit anderen lichtelektrischen Untersuchungen Schlüsse auf die chemische Reinheit dieser Oberflächen ziehen. So wurde nur ein sehr schwach ausgeprägter selektiver Photoeffekt an den reinen Metallen gefunden[2]).

An Substanzen mit relativ hohem Dampfdruck wie den Alkalimetallen ist die Frage sehr wichtig, ob und in welchem Maße sich an derselben Oberfläche die einmal aufgefundenen Maxima reproduzieren lassen. An Alkalimetallen liegen hierbei die Verhältnisse wesentlich ungünstiger als an Metallen, die durch Erhitzen gut entgast werden können, wie etwa an Nickel, da die Fremdstoffe sehr leicht mit dem Metall Verbindungen eingehen und adsorbierte Gase sehr intensiv festgehalten werden. Während der Versuchszeit sind einmal spontane Umlagerungen der an der Oberfläche liegenden Kristalle möglich, zum anderen eine Veränderung der Oberfläche durch die auftreffenden Elektronen selbst.

---

[1]) W. Kluge u. E. Rupp, ZS. f. Phys. **77**, 82, 1932.
[2]) A. a. O. S. 97.

Im folgenden sollen Beispiele von Messungen gebracht werden, die wir über die Reproduzierbarkeit der Interferenzen an derselben Oberflächenschicht durchgeführt haben. Im Teil I unserer Untersuchung ist bereits einiges zu dieser Frage enthalten, so in den dortigen Fig. 2, 5 und 6. Wir beginnen mit einer Meßreihe an Natrium (Fig. 1). Es sind drei Messungen ausgeführt worden, wobei immer in Richtung fallender Elektronengeschwindigkeit gemessen und nur die Vorspannung am Auffänger variiert wurde. Man erkennt, daß es möglich ist, den Kurvenverlauf bei mehrmaliger Wiederholung zu reproduzieren. Die Güte der Reproduzierbarkeit gibt gleichzeitig auch eine Antwort auf die Frage, ob das untersuchte Oberflächengebiet durch die auftreffenden Elektronen verändert wird. Als reell

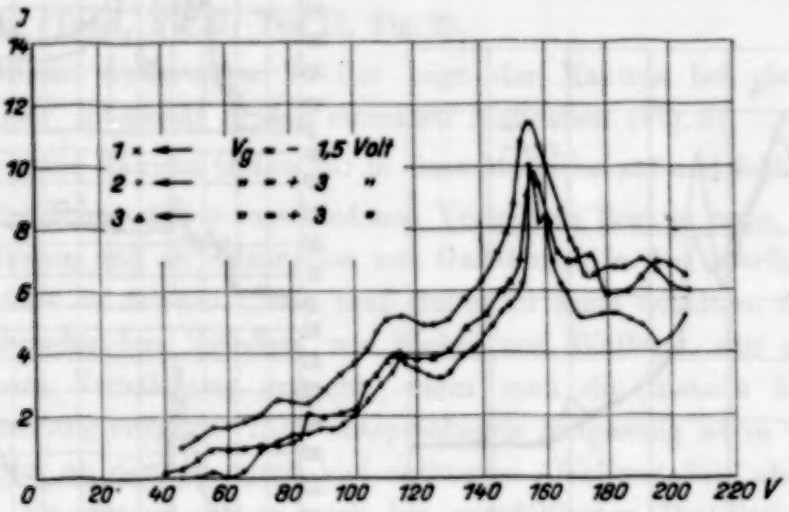


Fig. 1. Elektronenreflexion an Natrium. $\vartheta = 60^0$. 20° C.

können die Maxima bei 155 und 114 Volt angesehen werden. Die anderen schwachen Maxima sind unsicher oder nähern sich der Grenze der Meßgenauigkeit. Sie dürften als reell angesprochen werden, wenn sie in allen Kurven vorhanden wären. So ist z. B. bei allen drei Kurven ein schwaches Maximum bei 55 Volt angedeutet. Als nicht reproduzierbar erweist sich beispielsweise das Maximum in Kurve 2 bei 75 Volt, ebenso das bei 85 Volt in Kurve 3.

In anderen Messungen läßt sich andererseits wiederum ein verhältnismäßig klarer Kurvenverlauf erkennen. Als Beispiel zeigen wir die Elektronenreflexion bei kleinen Geschwindigkeiten an einer auf — 170° C abgekühlten Cäsiumoberfläche (Fig. 2). Es werden drei Maxima gefunden, die bei 7, 12 und 20 Volt liegen und sich gut reproduzieren lassen. Bei diesen geringen Spannungen können sich Schwankungen des Kontaktpotentials stärker

geltend machen. Auf diese Fehlerquelle ist bei der Zuordnung der Maxima Rücksicht zu nehmen.

Im allgemeinen besitzen die Kurven nicht den eben in Fig. 2 gezeigten gleichmäßigen und übersichtlichen Charakter. Wenn man eine Messung an derselben Oberfläche öfters wiederholt, so treten bei jeder neuen Messung gegenüber der vorhergehenden gewisse Veränderungen auf. Hierfür sei ein Beispiel an einer Rubidiumoberfläche bei — 170° gezeigt. Die Oberfläche war durch die Abkühlung auf — 170° C bei Betrachtung deutlich

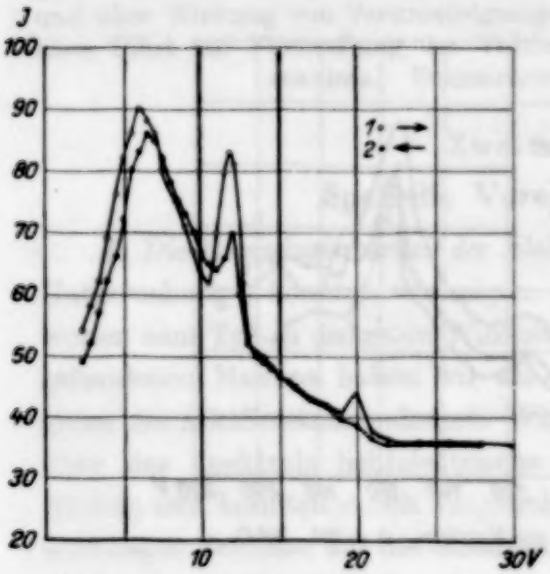


Fig. 2.
Elektronenreflexion an Cäsium.
$\vartheta = 30°$. — 170° C. $Vg = 0$.

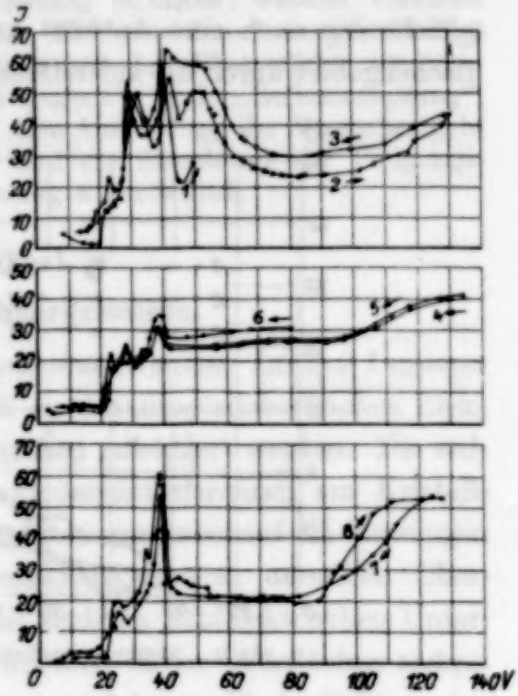


Fig. 3.
Zeitliche Änderung der Elektronenreflexion an Rubidium. $\vartheta = 60°$. — 170° C. $Vg = 0$.

kristallin geworden (was jedoch nicht bei jeder Oberfläche eintritt). Die Kurven sind in ihrer zeitlichen Folge durchnumeriert (Fig. 3) und zur besseren Übersichtlichkeit in drei Koordinatensystemen übereinander angegeben. Für jede einzelne Kurve ist die Meßrichtung durch einen Pfeil angedeutet. Zwischen den Messungen 1, 2, 3 und 4, 5, 6 liegen 20 Stunden Pause, zwischen den Messungen 4, 5, 6 und 7, 8 liegen 2 Stunden Pause. Das Versuchsrohr ist dabei immer an die Pumpe angeschlossen. Man erkennt, daß alle Kurven untereinander einen verwandten Verlauf haben. Die Maxima treten im Gebiet kleiner Spannungen zwischen 20 und 50 Volt auf, wie auch für Interferenzen niedriger Ordnungszahlen bei der großen Gitterkonstanten des Rubidiums zu erwarten ist. Das in Messung 2 und 3

vorhandene Maximum bei 52 Volt fehlt in den folgenden Messungen. Gut ausgeprägt und immer vorhanden ist das Maximum bei 39 Volt. Ebenso sicher erscheint ein Maximum um 28 bis 32 Volt in den Messungen 1 bis 5. In den Messungen 3, 4, 7, 8 tritt ein schwächeres Maximum bei 23 Volt auf. In 7 und 8 macht es Schwierigkeiten, dieses Maximum von dem bei 28 Volt in Messung 5 und 6 auseinanderzuhalten.

Fassen wir die Ergebnisse über die Reproduzierbarkeit der Interferenzen an Alkalimetallen zusammen, so können wir folgende Fälle unterscheiden:

a) Lage und Intensität sind in aufeinanderfolgenden Meßreihen dieselben (Teil I, Fig. 6).

b) Die Lage bleibt erhalten; die Intensität schwankt von Messung zu Messung (Teil I, Fig. 2; Teil II, Fig. 2).

c) Zeitliche Änderungen in der Lage der Maxima bei gleichzeitig schwankender Intensität in den einzelnen Meßreihen (Fig. 3).

d) Einzelne Maxima treten nur in einer Meßreihe auf und fehlen sonst.

Zur Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens liegt es nahe, an Umkristallisationen und an Adsorption von Gasatomen in der Oberfläche des reinen Metalls zu denken. Man muß dabei im Auge behalten, daß man an hochschmelzenden Metallen, wie Nickel und Wolfram, nur dann reproduzierbare Verhältnisse erreicht, wenn man die Metalle bei Rotglut stundenlang entgast. Eine entsprechende Entgasung ist in unserem Versuchsrohr an den chemisch viel aktiveren Alkalimetallen aber nicht möglich. Es werden daher auch bei sorgfältigster Destillation stets noch Gasatome adsorbiert bleiben oder chemisch gebunden sein, so besonders Wasserstoff und Sauerstoff. Ferner können infolge des hohen Dampfdrucks der Alkalien selbst noch bei der Temperatur der flüssigen Luft dauernd Umlagerungen im Kristallgefüge auftreten, besonders leicht an der Auftreffstelle der Elektronen, wo ja eine lokale Erwärmung stattfinden wird. Wir glauben daraus schließen zu dürfen, daß auch einmalig gemessene Maxima in den seltensten Fällen auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, sondern daß sie einem zeitlich begrenzten Übergangsgebilde der Oberfläche angehören. Natürlich kann man bei einer Auswertung der Messungen nur solche Maxima verwenden, die sich als sicher reproduzierbar erwiesen haben.

2. Einfluß der Temperatur auf die Elektronenreflexion und den Photoeffekt. Wir wollen zunächst einige Beispiele zeigen, aus denen hervorgeht, daß sich die Kristallstruktur des Alkalimetalls bei Übergang von Zimmertemperatur auf — 170° C nicht ändert. Diese Frage haben bereits F. Simon

und E. Vohsen[1]) an Hand röntgenographischer Messungen behandelt und gefunden, daß bei Kalium und Natrium das kubisch raumzentrierte Kristallgitter erhalten bleibt. Für Kalium ist ein Beitrag zu dieser Frage bereits in Fig. 4 unserer ersten Arbeit[2]) enthalten. Die Maxima haben innerhalb der Meßfehler gleiche Voltlage. Dort kann man auch erkennen, daß zwei Maxima bei tiefer Temperatur wesentlich schärfer ausgebildet sind, offenbar infolge der verminderten Wärmeschwingungen der Gitteratome.

Auch bei Rubidium bleibt die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur bei Übergang auf — 170° C erhalten, wie in Fig. 4 an einer Oberfläche bei

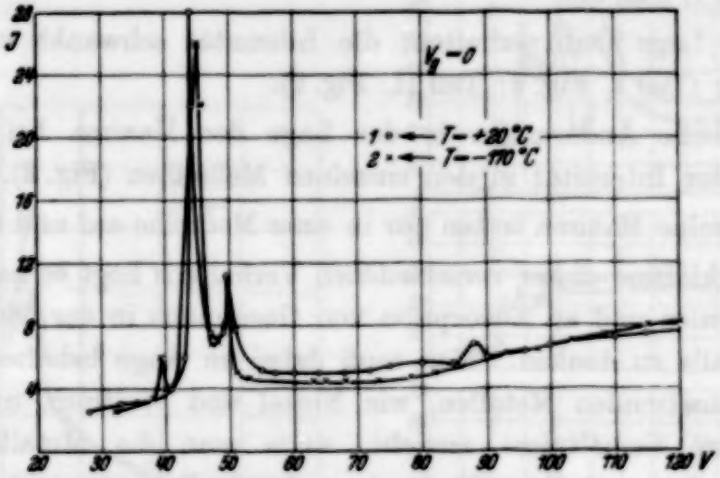


Fig. 4. Elektronenreflexion an Rubidium bei verschiedenen Temperaturen. $\vartheta = 75°$.

20 und — 170° zu erkennen ist. Die Voltlage der Maxima ist dieselbe geblieben. Die Intensität der reflektierten Elektronen weist hier keine großen Unterschiede auf. Bei — 170° C erscheint bei 40 Volt noch ein zusätzliches Maximum. Entsprechende Versuche an Cäsium erwiesen sich als nicht durchführbar, da die Cäsiumoberfläche bei Zimmertemperatur bereits zu unbeständig ist.

Der Photoeffekt der Alkalimetalle nimmt mit abnehmender Temperatur deutlich ab und strebt bei Wiedererwärmung der Schicht dann seinem Ausgangswert zu. Diese Erscheinung konnten wir qualitativ im unzerlegten Licht an unseren Versuchsrohren beobachten. Leider gelang es uns nicht immer, an jedem Versuchsrohr, wo wir Beugungsmessungen ausführten, die nötige Isolation zur Messung des bekanntlich an reinen Metallen sehr schwachen spektralen Photoeffektes ausreichend lange aufrechtzuerhalten.

[1]) F. Simon u. E. Vohsen, ZS. f. phys. Chem. **133**, 3, 165, 1928.
[2]) A. a. O. S. 90.

Die Veränderungen der Beugungskurven bei Temperaturänderungen können nun, wie oben gesagt, nicht eindeutig durch Adsorptionsvorgänge erklärt werden. So können wir auch die alte Frage nicht entscheiden, ob die Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts auf einen reversiblen Adsorptionsvorgang von Restgasen bzw. Dämpfen zurückgeführt werden kann, oder ob sie die Elektronenauslösung selbst betrifft. Bei sicherem Ausschluß dieser Zweifel wäre die Temperaturabhängigkeit des äußeren Photoeffekts von grundlegender Bedeutung für den lichtelektrischen Elementarvorgang[1]).

In einer dieselbe Frage betreffenden Messung an Natrium (Fig. 5) befinden wir uns in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ives[2]). Wir finden eine Abnahme des Photoeffekts bei -170^0 C und eine Wiederannäherung an die Ausgangsempfindlichkeit (bei 20^0 C) bei Rückkehr auf 0^0 C. Beugungsmessungen sind hieran nicht ausgeführt worden. Die lichtelektrischen Messungen an unseren Versuchsröhren sind mit größeren Versuchsschwierigkeiten verbunden als an den üblichen Photozellen. Daraus erklärt sich die vielleicht zu groß erscheinende Streuung der einzelnen Meßpunkte.

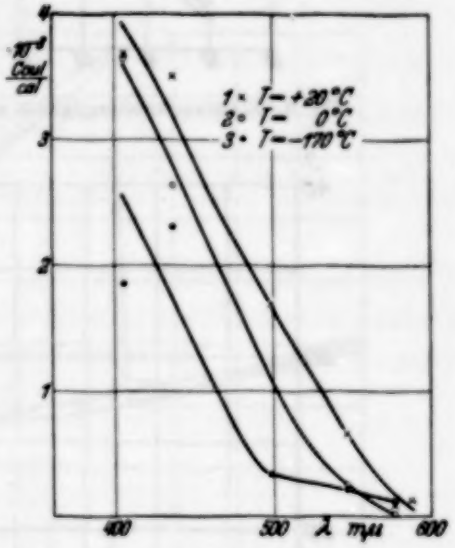


Fig. 5. Spektraler Photoeffekt an Natrium bei verschiedenen Temperaturen.

3. Vorläufig nicht geklärte Erscheinungen. Hier berichten wir über einige nur gelegentlich auftretende Erscheinungen, auf die wir im Verlauf unserer Untersuchungen gestoßen sind. Als erstes handelt es sich um eine oft beobachtete Abhängigkeit in der Reproduzierbarkeit der Beugungsmaxima an der gleichen in ihrer Struktur und Lagerung offenbar konstant bleibenden Oberfläche von der Meßrichtung der Strahlgeschwindigkeit. Die Messungen der Elektronenreflexion wurden teils in Richtung steigender, teils fallender Strahlgeschwindigkeit vorgenommen. Es zeigte sich nun, daß in einigen Fällen die Reproduzierbarkeit der Maxima immer an eine bestimmte Meßrichtung gebunden war. In der anderen Meßrichtung fehlten dieselben Maxima vollständig oder sie waren nur verhältnismäßig schwach ausgebildet. Wir wollen diese Erscheinung im Rahmen der vorliegenden

[1]) Vgl. hierzu B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 69, 1928.
[2]) H. E. Ives u. A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 565, 1925.

Untersuchung als „*Richtungsabhängigkeit*" bezeichnen. In Fig. 6 ist ein Beispiel für diesen Effekt wiedergegeben. In Richtung steigender Strahlgeschwindigkeit werden keine Maxima gefunden, in Richtung fallender

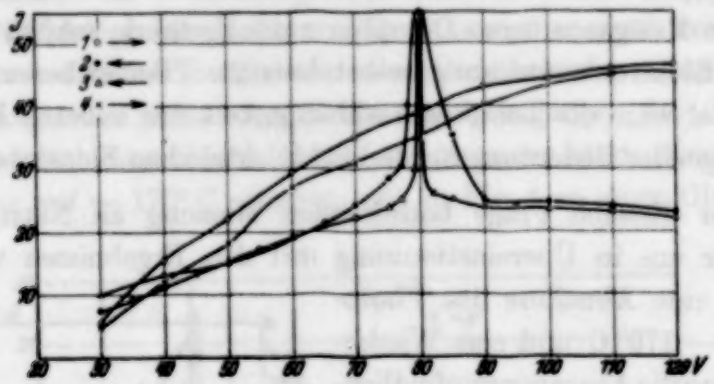


Fig. 6. Richtungsabhängigkeit an Cäsium. $\vartheta = 60^0$. -170^0 C. $Vg = 0$.

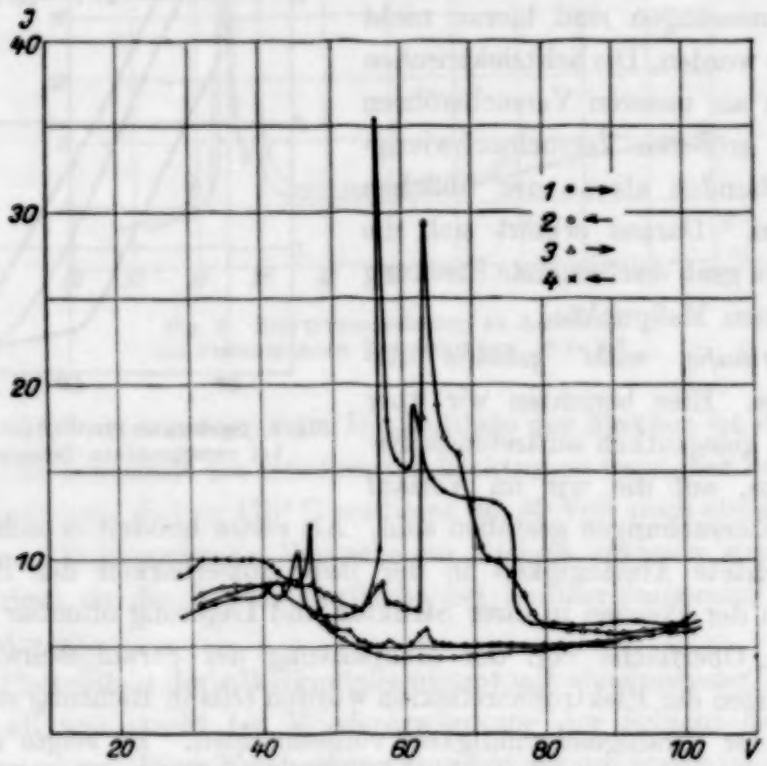


Fig. 7. Richtungsabhängigkeit an Rubidium. $\vartheta = 75^0$. -170^0 C. $Vg = 0$.

Geschwindigkeit aber ein sehr ausgeprägtes Maximum bei 80 Volt. Die Kurven 1 und 4 bzw. 2 und 3 sind reproduzierbar. Die Maxima erscheinen so abhängig von der zeitlich unmittelbaren Vorgeschichte der Oberfläche, vielleicht im Zusammenhang mit einer Adsorption der Elektronen in der Oberfläche.

Ähnliche Erscheinungen können auch an einer Gruppe von Maxima beobachtet werden (vgl. Fig. 7). Hier entsprechen einmal die Messungen 1 und 3, dann die Messungen 2 und 4 einander. In 4 sind allerdings zwei Maxima bei 57 und 63 Volt nur schwach zu erkennen, die in umgekehrter Meßrichtung stark ausgeprägt sind. Insofern liegt keine ausgesprochene Richtungsabhängigkeit mehr vor, sondern wahrscheinlich der Übergang dazu. Die Richtungsabhängigkeit scheint an allen Alkalimetallen auftreten zu können, besonders deutlich aber am Rubidium und Cäsium.

Eine andere verhältnismäßig selten auftretende Erscheinung, der „*Reflexionssprung*", für den zunächst ebenfalls eine befriedigende Er-

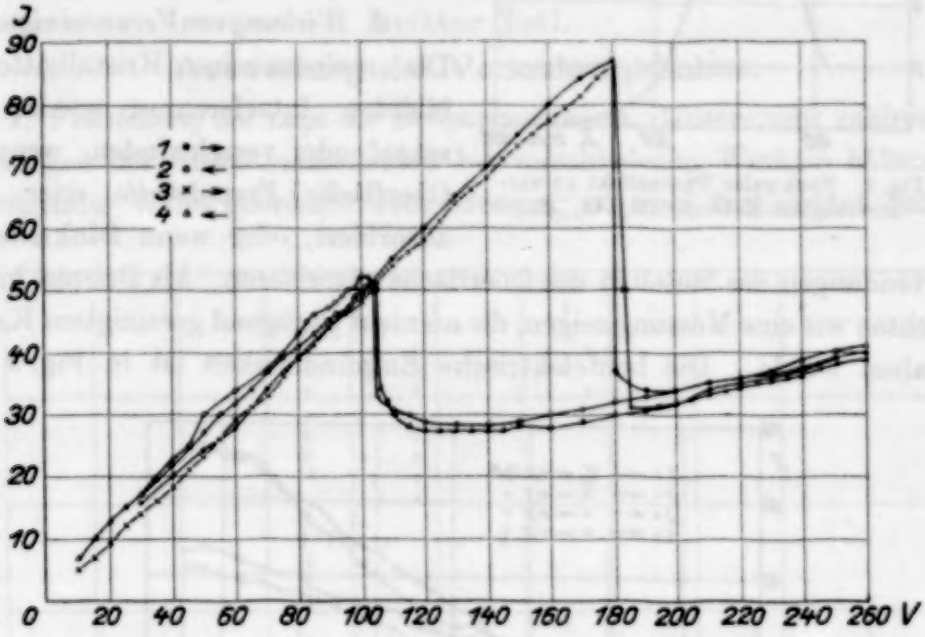


Fig. 8. Reflexionssprung an Natrium. $\vartheta = 30^0$. -170^0 C. $Vg = 0$.

klärung fehlt, ist in Fig. 8 zur Darstellung gebracht. Hier werden an einer Natriumoberfläche bei -170^0 C keine Maxima gefunden. Vielmehr sinkt die reflektierte Elektronenmenge ganz plötzlich bei einer definierten Spannung von 180 Volt (Kurve 1) auf etwa die Hälfte herab und steigt dann stetig weiter an. Wiederholt man die Messung mit fallender Strahlgeschwindigkeit (Kurve 2), so erfolgt ein plötzliches Hochsteigen der Elektronenreflexion bei 105 Volt. Bis auf den Bereich zwischen 105 und 180 Volt decken sich die Kurven. Im Charakter stimmen sie überein. Die Erscheinung erinnert an eine Art Hysterese. Die Messung ist nahezu völlig reproduzierbar (Kurve 3 und 4), Beugungsmaxima fehlen jedoch gleichzeitig. Es hat den Anschein, als würde mit steigender Strahlgeschwindigkeit

bei 180 Volt eine Raumladung an der Oberfläche beseitigt und mit fallender Geschwindigkeit würde sie sich bei 105 Volt spontan neu bilden. Zur weiteren Klärung dürfte die Beobachtung von Interesse sein, daß dieser Effekt bei Erwärmung der Schicht auf 20° C allmählich verschwindet, bei Wiederabkühlung sich jedoch in vollem Umfang wieder einstellt. Die Erscheinung wurde auch bei Cäsium gefunden und ist offenbar auch dort an die tiefe Temperatur gebunden. Der Reflexionssprung ist unabhängig von der Größe der Vorspannung Vg.

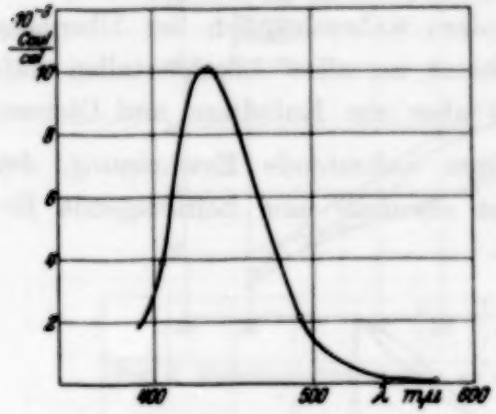


Fig. 9. Spektraler Photoeffekt an verunreinigtem Kalium. (H_2, O_2, Öl.)

4. Wirkung von Verunreinigungen. Die an einem reinen Kristallgitter gebildeten Interferenzen werden unscharf oder verschwinden, wenn die Oberfläche Fremdstoffe oder Gase adsorbiert, oder wenn feinkristalline Verbindungen das Metall in der Oberfläche adsorbieren. Als Beispiel hierfür möchten wir eine Messung zeigen, die an nicht genügend gereinigtem Kalium erhalten wurde. Die lichtelektrische Empfindlichkeit ist in Fig. 9 dar-

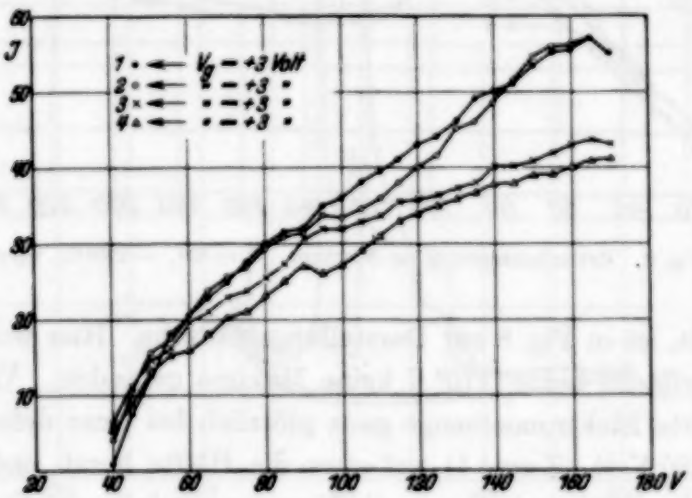


Fig. 10. Elektronenreflexion an der verunreinigten Kaliumschicht der Fig. 9.

gestellt. Wir führen den ausgeprägten selektiven Effekt und die hohe absolute Ausbeute auf Verunreinigungen, wie Kaliumhydrid, Kaliumoxyd und Kohlenwasserstoffe zurück. Diese Verbindungen bilden offenbar die Unterlage, auf der das Kalium vermöge seines Dampfdrucks in feiner Verteilung zur Adsorption kommt. Wir finden hiermit den Anschluß an die

von Gudden und Pohl[1]) aufgestellte strukturelle Oberflächenbedingung für das Zustandekommen eines selektiven Photoeffekts. Die Reflexion von Elektronen an dieser Schicht führte zu keinen Interferenzen oder nur zu Andeutungen, die aber bereits im Bereich der Meßfehler liegen (Fig. 10). Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf unsere erste Untersuchung über Photoeffekt und Elektronenreflexion an hydriertem Kalium[2]).

Hier sei jedoch hervorgehoben, daß man auch an gut entgasten Oberflächen mit schwachem selektiven Photoeffekt keine Beugungsmaxima finden kann. Offenbar ist dann das Metall sehr feinkristallin, oder es sind keine geeigneten Kristalle vorhanden, die die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllen.

Dritter Teil.

Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. Feststellung der Lage der Beugungsmaxima. Unsere sehr zahlreichen Messungen der Elektronenreflexion bei verschiedenen Winkeln haben wir in folgender Weise geordnet: Jede Messung an einer bestimmten Schicht

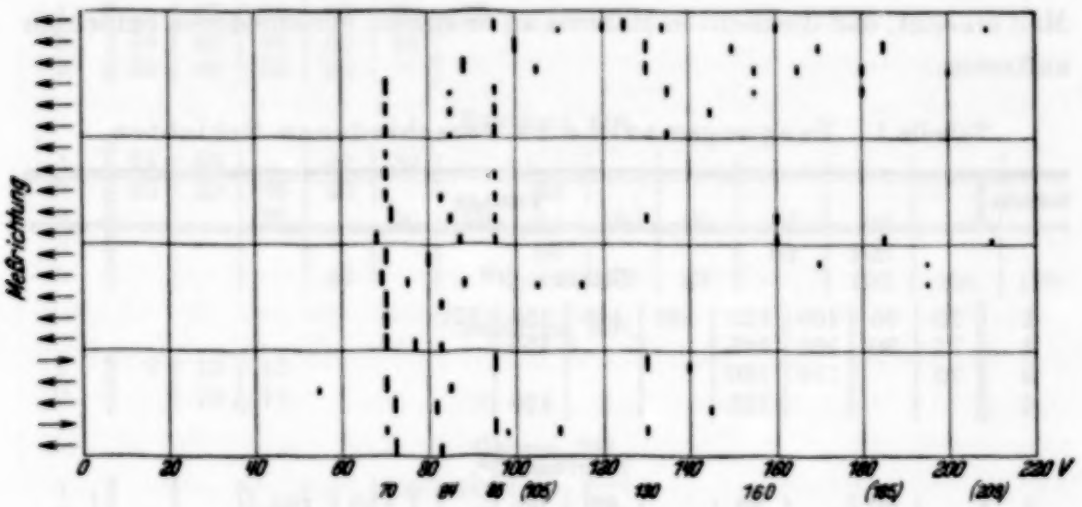


Fig. 11. Voltlage der Maxima an der gleichen Natriumschicht bei 20facher Wiederholung der Messung. $\vartheta = 60^0$. 20^0 C.

wird graphisch aufgetragen unter Angabe der Temperatur und der Meßrichtung. Die auftretenden Maxima werden darauf in einem Diagramm verzeichnet, wovon Fig. 11 ein Beispiel zeigt. Dort ist für Natrium bei $\vartheta = 60^0$ und bei 20^0 C als Abszisse die Voltlage der Maxima, als Ordinate die Anzahl der Reflexionsmessungen an derselben Schicht in zeitlicher Folge aufgeführt. Wenn in einer Messung ein Maximum gefunden wird,

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925.
[2]) W. Kluge u. E. Rupp, Phys. ZS. **32**, 163, 1931.

so wird es je nach seiner Intensität als verschieden langer vertikaler Strich vermerkt. Auf diese Weise bekommt man einen guten Überblick über die Reproduzierbarkeit und Intensität der Maxima. So liegen in dem Beispiel der Fig. 11 bei 70, 84 und 95 Volt in den meisten Messungen sehr intensive Beugungsmaxima. Bei höheren Spannungen streut die Lage der Maxima in höherem Maße. Als reell glauben wir aber die Maxima bei 130, 160 und 185 Volt auffassen zu dürfen, da sie, wenn auch in wenigen Messungen, doch mit starker Intensität auftreten. Die übrigen, nur manchmal auftretenden Maxima wollen wir als unsicher nicht weiter verwerten.

In der folgenden Zusammenstellung geben wir für die verschiedenen Metalle und Einfallswinkel ϑ die gefundenen Maxima wieder.

Jede Schichtnummer bedeutet, daß wir eine neue Schicht hergestellt oder daß wir die alte Schicht umkristallisiert haben. Da, wie bereits besprochen, Temperaturänderungen von Zimmertemperatur auf -170^0 keine Verlagerung der Maxima, sondern nur Intensitätsunterschiede ergaben, haben wir Temperaturangaben wieder weggelassen. Die Messungen an Cäsium jedoch sind stets bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Man erkennt, daß die meisten Maxima an mehreren verschiedenen Schichten auftreten.

Tabelle 1. Beugungsmaxima an verschiedenen Schichten.

Schicht	Voltlage												
	Lithium 60°.												
1	70	95	108	125	138	145	158	170					
2	72	90	105	125			155						
3	70		110	130									
4				125			155						
	Natrium 75°.												
1		50		68		82	95		110	130			
2		50		65		83	95			140			190
3		50		65	75		95		105				
4	25	55	60			80		98	108	135		168	195
5						80		100		135			192
6				68				102		140			
7								100			150		
8				65				100	112	135	155		
	Natrium 60°.												
1	42				102		135						
2	42				105	118							
3				92	108						185		
4					102	115	130	145	158	170		208	
5		70	84	95			130		160		182		

Schicht	Voltlage												
Natrium 30°.													
1	30	35	72	90									
2			72	92	130								
Kalium 75°.													
1		8				80							
2		8	12		22								
3	6			18									
4	6	8			20								
5	6	8		15	22								
6		8	12	16	23								
Kalium 60°.													
1		70				108			175	195			
2		65		78	102	108		150		195			
3	60		75	80		108			175				
4									175				
5							130	145	175				
6							130	146		195			
Rubidium 75°.													
1		45	50	58	68	75							
2	34	45	48	56	65								
3	34	42	50	58									
Rubidium 60°.													
1	24	30		42	52								
2	25	30	36	40			68						
3			35		50	58	64	70	80	86	98		
4							65			88	100		
5				42				70	80		102	130	170
Rubidium 30°.													
1	8	10	13										
2		10	14										
Cäsium 75°.													
1					60	100							
2	4		22			95	115	190					
3	4	10											
4			20										
5			22	35		100							
6			20	32		95							
Cäsium 60°.													
1	4,5	20	30	38	44								
2					50	64		90	100	170			
3		22	30					92	104				
4		25	30				75						
Cäsium 30°.													
1	6	10	52	72									
2	4	10			140								

Tabelle 2. Mittelwerte der Beugungsmaxima[1]).

Lithium 60°.

V	71	92	108	126	(138)	(145)	156	(170)					
$V\cos^2\varphi$	18	23	26	31,5	(34,5)	(36)	39	(42,5)					

Natrium 75°.

V	(25)	51	(60)	66	(75)	81	95	100	110	135	152	168	192
$V\cos^2\varphi$	(1,7)	3,4	(4,0)	4,4	(5,0)	5,4	6,4	6,7	7,4	9,0	10,2	11,3	12,8

Natrium 60°.

V	42	(70)	(84)	93	104	116	132	(145)	159	(170)	183	(208)	
$V\cos^2\varphi$	10,5	(17,5)	(21)	23,5	26	29	33	(36,5)	40	(42,5)	46	(52)	

Natrium 30°.

V	30	35	72	91	(130)								
$V\cos^2\varphi$	22,5	26,5	54	68	(98)								

Kalium 75°.

V	6	8	12	16	22	(80)							
$V\cos^2\varphi$	0,4	0,54	0,81	1,07	1.48	(5,4)							

Kalium 60°.

V	(60)	68	(75)	79	(102)	108	130	146	175	195			
$V\cos^2\varphi$	(15)	17	(18,8)	20	(25,5)	27	32,5	36,5	44	49			

Rubidium 75°.

V	34	44	50	57	66	(75)							
$V\cos^2\varphi$	2,3	2,95	3,35	3,8	4,4	(5,0)							

Rubidium 60°.

V	24	30	35	41	51	(58)	65	70	80	87	100	(130)	(170)
$V\cos^2\varphi$	6	7,5	8,8	10,3	12,8	(14,6)	16,3	17,5	20	22	25	(32,5)	(42,5)

Rubidium 30°.

V	(8)	10	14										
$V\cos^2\varphi$	(6,0)	7,5	10,5										

Cäsium 75°.

V	4	(10)	21	33	(60)	96		(115)		(190)			
$V\cos^2\varphi$	0,27	(0,67)	1,4	2,2	(4,0)	6,4		(7,8)		(12,8)			

Cäsium 60°.

V	(4,5)	22	30	(38)	46	(64)	(75)	91	102		(170)		
$V\cos^2\varphi$	(1,14)	5,5	7,5	(9,5)	11,5	(16)	(19)	23	25,5		(42,5)		

Cäsium 30°.

V	5	10	(52)	(72)	(140)								
$V\cos^2\varphi$	3,8	7,5	(39)	(54)	(105)								

[1]) Die Mittelwerte sind mit Gewichten genommen.

Zur weiteren Ordnung der Versuchsergebnisse stellen wir in der Tabelle 2 alle Beugungsmaxima zusammen, die wir an mehreren verschiedenen Metallschichten auffinden konnten. Die Maxima, die nur an einer Schicht vorkamen, fügen wir in Klammern bei. Ferner werden in der zweiten Zeile der Tabelle 2 jeweils die Werte für $V \cos^2 \vartheta$ angegeben.

Ein und dasselbe Beugungsmaximum wird sich nun mit dem Einfallswinkel gesetzmäßig verschieben. Finden wir Werte von $V \cos^2 \vartheta$, die winkel- und spannungsunabhängig sind, so werden wir es hierbei unabhängig von jeder Indizierung mit dem gleichen Beugungsmaximum zu tun haben. Solche Maxima, die wir bei verschiedenen Winkeln wieder antrafen, sind aber nur in geringer Zahl vorhanden. So für Na 75° 10,2; 60° 10,5 oder für Cs 75° 7,8; 60° 7,5; 30° 7,5, um nur zwei Beispiele anzuführen. Für jeden Winkel bleiben so eine große Anzahl $V \cos^2 \vartheta$-Werte übrig, die bei anderen Winkeln fehlen, was naturgemäß die Zuordnung der Maxima zu bestimmten Netzebenen sehr erschwert. Die Maxima an K 60° liegen fast alle bei den gleichen Voltlagen wie in unseren früheren Messungen[1]).

2. Zuordnung der Maxima. Wir haben es bei den untersuchten Alkalimetallschichten mit viel-kristallinen Gebilden zu tun. So entsteht eine sehr große Unsicherheit in der Zuordnung der Beugungsmaxima. Wir werden zwar erwarten dürfen, daß im allgemeinen nur die wichtigsten Netzebenen und diese wieder nur in niedrigen Ordnungen intensive Interferenzen ergeben. Für vielkristalline Stoffe ist zudem ein Brechungsindex $\mu = 1$ zu erwarten. Die unübersichtliche Komplikation bei Einführung eines inneren Potentials wollen wir nicht berücksichtigen. Wir sind uns dabei bewußt, daß wir damit eine vielleicht nicht erlaubte Vereinfachung vornehmen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend haben wir uns zunächst die Frage vorgelegt: Kann man eine möglichst große Anzahl Beugungsmaxima mit ganzen Ordnungszahlen n und mit einem Brechungsindex $\mu = 1$ indizieren, wenn wir nur Reflexionen an den Flächen 100, 110 und 111 berücksichtigen? Diese Zuordnung ist in der Tabelle 3 durchgeführt. Dort sind angegeben: die Einfallswinkel ϑ, die Werte für $V \cos^2 \vartheta$, die Größe $A n^2 = \frac{150}{4}\left(\frac{n}{d}\right)^2$ (d = Netzebenenabstand), die im Falle richtiger Zuordnung innerhalb der Versuchsfehler mit $V \cos^2 \vartheta$ übereinstimmen muß, die Ordnungszahl n und die reflektierende Ebene h.

Man erkennt, daß für alle Alkalimetalle sich sehr viele Maxima unter den erwähnten Voraussetzungen zuordnen lassen. Die Anzahl der zugeordneten Maxima beträgt für Li 40% und steigt an auf 65% für Cs.

[1]) W. Kluge u. E. Rupp, Phys. ZS. a. a. O.

Tabelle 3. Zuordnung der Beugungsmaxima.
$V \cos^2 \vartheta$. Ohne inneres Potential, ganzzahlige n.

Cäsium: $a = 6{,}05$ Å

75°	1,4	2,2	(4,0)	(7,8)	—	(12,8)				
60°	(1,14)	—	—	7,5	(9,5)	11,5	(16)	(19)	25,5	—
30°	—	—	3,8	7,5	—	—	—	—	—	(39)
$A\,n^2$	1,02	2,05	4,1	8,2	9,2	12,3	16,4	18,4	25,6	36,9
n	1	1	2	2	3	2	4	3	5	6?
h	100	110	100	110	100	111	100	110	100	100

Rubidium: $a = 5{,}62$ Å

75°	2,3	3,35	4,4							
60°	—	—	—	8,8	10,3	(14,6)	20	22	(32,5)	(42,5)
30°	—	—	—	—	10,5	—	—	—	—	—
$A\,n^2$	2,38	3,5	4,75	9,5	10,7	14,3	19	21,4	32,1	42,8
n	1	1	2	2	3	2	4	3	3	6
h	110	111	100	110	100	111	100	110	111	100

Kalium: $a = 5{,}20$ Å

75°	1,48	(5,4)							
60°	—	—	17	20	(25,5)	36,5	44	49	
$A\,n^2$	1,38	5,6	16,6	22	25	37,5	44	50	
n	1	2	2	4	3	3	4	6	
h	100	100	111	100	110	111	110	100	

Natrium: $a = 4{,}30$ Å

75°	(1,7)	3,4	4,4	6,4	12,8							
60°	—	—	—	—	—	(21)	26	29	40	(42,5)	(52)	—
30°	—	—	—	—	—	—	26,5	—	—	—	54	(98)
$A n^2$	1,6	3,2	4,8	6,4	12,9	19,4	25,8	29	40,3	43,6	51,6	103
n	1	1	1	2	2	2?	4	3	5	3	4	7?
h	100	110	111	100	110	111	100	110	100	111	110	111

Lithium: $a = 3{,}50$ Å

60°	23	26	(36,0)
$A\,n^2$	24,5	27,5	36,7
n	2	3	2
h	110	100	111

Dieser hohe Prozentsatz dürfte mindestens für Rb und Cs nicht auf Zufall beruhen. Wir möchten daraus schließen, daß bei der Elektronenreflexion an Alkalimetallen zahlreiche Interferenzen mit $\mu = 1$ auftreten können, die also ohne inneres Potential deutbar sind.

Man könnte versuchen, die noch verbleibenden Maxima mit einem endlichen inneren Potential deuten zu wollen, wie wir es früher an Kalium noch mit Zuhilfenahme halber Ordnungszahlen versucht haben. Eine solche Zuordnung kann aber nur an bekannten Einkristallflächen zu eindeutigen Ergebnissen führen. Wir möchten daher von einem Versuch einer weiteren Zuordnung hier Abstand nehmen.

Zusammenfassung. In Fortsetzung unserer früheren Veröffentlichung[1]) werden die Versuchsergebnisse über Elektronenbeugung und Photoeffekt an zusammenhängenden kompakten Alkalimetallschichten mitgeteilt. Die Reproduzierbarkeit der Beugungsmaxima wird eingehend erörtert. Zur Frage der Temperaturabhängigkeit der Maxima wird nachgewiesen, daß bei Übergang von Zimmertemperatur auf -170^{0} die Voltlagen erhalten bleiben. Für den Photoeffekt wird in Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren eine reversible Temperaturabhängigkeit nachgewiesen.

Zwei manchmal auftretende noch nicht aufgeklärte Erscheinungen der Elektronenreflexion, die Richtungsabhängigkeit und der Reflexionssprung, werden beschrieben (Fig. 6 und 8). Bei Verunreinigungen des Metalls ist der Photoeffekt stärker selektiv, die Beugungsmaxima hingegen treten zurück oder verschwinden meistens.

Die an den Alkalimetallen unter verschiedenen Einfallswinkeln gefundenen Beugungsmaxima werden in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Der größte Teil der Maxima kann als Reflexion an den Flächen 100, 110 und 111 beschrieben werden unter Zugrundelegung ganzer Ordnungszahlen und eines Brechungsindex $\mu = 1$.

[1]) W. Kluge und E. Rupp, ZS. f. Phys. **77**, 82, 1932.

Über die Erregung von Resonanzserien in Na-Dampf durch Einstrahlung der *D*-Linien.

Von **Weldon G. Brown**[1]) und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. März 1933.)

Durch Einstrahlung des Lichtes einer Na-Lampe in gesättigten Na-Dampf von 320° wird ein sich an die *D*-Linien anschließendes Resonanzspektrum mit mehreren antistokesschen Gliedern hervorgerufen. Die Identität dieses Spektrums mit dem bei elektrischer Anregung auftretenden bestätigt die Richtigkeit der für dessen Entstehung von Schüler und von Kimura und Uchida gegebenen Erklärung. Ein scheinbarer Widerspruch mit Beobachtungen von Wood wird gedeutet.

Wood beschreibt schon in einer seiner ersten Arbeiten[2]) über die Fluoreszenz des Na-Dampfes neben dem durch Lichteinstrahlung erregten Bandenfluoreszenzspektrum ein von diesem wesentlich verschiedenes, durch elektrische Entladung im Dampf ausgelöstes Bandenemissionsspektrum, das die *D*-Linien ungefähr symmetrisch umgibt und dadurch ausgezeichnet ist, daß „seine hellen Banden rechts und links von den *D*-Linien mit breiten dunklen Banden im Fluoreszenzspektrum zusammenfallen"[3]). Etwas später haben Wood und Galt[4]) ausführlichere zahlenmäßige Angaben über diese Banden veröffentlicht. Sie sind dann von Polanyi und Mitarbeitern[5]) im Reaktionsleuchten bei der Vereinigung des Na mit Halogendämpfen beobachtet worden, neuerdings haben Wood und Kinsey[6]) gefunden, daß auch durch Einstrahlung von durch ein Gelbfilter hindurchgegangenem weißen Licht in Na-Dampf von etwa 600° ähnliche Banden hervorgerufen werden können, allerdings nur, wenn ein Fremdgas (Luft, N_2 oder H_2) von etwa 6 mm Druck im Rohr enthalten war, was auch dafür zu sprechen schien, daß es sich hier um ein besonderes, nicht mit den bekannten roten und grünen Bandensystemen zusammenhängendes Emissionsspektrum des Na_2-Moleküls handelt, wobei es allerdings auffiel, daß die Natur des Fremdgases keinen merklichen Einfluß auf das Aussehen der Banden hatte.

---

[1]) International Research Fillow.
[2]) R. W. Wood, Phys. ZS. **9**, 450, 1908.
[3]) R. W. Wood, ebenda **9**, 460, 1908.
[4]) R. W. Wood u. R. H. Galt, Astrophys. Journ. **33**, 72, 1911.
[5]) H. Beutler, St. v. Bogdandy u. M. Polanyi, Naturwissenschaften **14**, 164, 1926.
[6]) R. W. Wood u. E. L. Kinsey, Phys. Rev. (2) **31**, 793, 1928.

Im Gegensatz hierzu hat Schüler[1]), der diese Bandenfolge gleichfalls in einer Glimmentladung im Na-Dampf beobachtete, sie als Überlagerung verschiedener Resonanzspektren gedeutet, die durch Energieübertragung von primär angeregten Na-Atomen auf Na_2-Moleküle hervorgerufen werden[2]). Zusatz von H_2 schwächt die unter diesen Umständen auftretenden gelbroten Banden weit mehr als die gleichzeitig erscheinenden blaugrünen Na_2-Banden, worin man einen Beweis für den indirekten Weg der Anregung bei den ersteren erblicken kann, da der $2\,P$-Zustand der Na-Atome einerseits weit stärker durch H_2 ausgelöscht wird, als der $^1\Pi$-Zustand des Moleküls, andererseits nun die Auslöschung auch noch quadratisch wirken muß. Im übrigen hält Schüler die sich an die D-Linien anschließende Bandenfolge für den kurzwelligen Ausläufer des bekannten durch den Übergang $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ charakterisierten roten Na_2-Bandensystems.

Diese Überlegungen Schülers sind in der Hauptsache durch neuere Untersuchungen von Kimura und Uchida[3]) bestätigt worden. Sie haben auf Grund der von Loomis und anderen gegebenen Termanalyse des Na_2-Bandenspektrums berechnet, daß die Köpfe einer Anzahl von Banden des roten Na_2-Systems (Übergänge $v'' \rightarrow v' = 2 \rightarrow 22,\ 5 \rightarrow 27,\ 6 \rightarrow 28,\ 6 \rightarrow 29$ usw.) auf der kurzwelligen Seite der D-Linien liegen, und das einzelne Linien dieser nach Rot abschattierten Banden (entsprechend den Rotationsquantenzahlen $J' = 35, 39$ usw.) mit einer oder der anderen der verbreiterten D-Linien sich überdecken[4]). Sie haben weiter gezeigt, daß, wenn durch Absorption dieser Linien Resonanzspektren angeregt werden sollten, deren nach den Loomisschen Angaben berechnete Frequenzen innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der fraglichen Bandenfolgen übereinstimmen müssen. Da die in Betracht kommenden Rotationsquantenzahlen für die Absorptionslinien, die sich ja auch beim darauffolgenden Emissionsprozeß nur um ± 1 ändern, durchweg ziemlich hoch sind (meist zwischen 30 und 50), so liegen die im Emissionsspektrum auftretenden Liniengruppen ziemlich weit von

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **43**, 474, 1927.

[2]) Schüler hält dabei eine Übertragung durch Stöße zweiter Art für wahrscheinlicher als eine solche durch Strahlung.

[3]) M. Kimura u. Y. Uchida, Sc. papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **18**, 119, 1932; Y. Uchida, Japan. Journ. Phys. **8**, 25, 1932.

[4]) Uchida führt noch eine ganze Anzahl zu acht weiteren Banden gehörige Linien an, die sich gleichfalls mit den D-Linien überlagern; die obengenannten sind die, denen nach seiner Ansicht die größte Absorptionswahrscheinlichkeit zukommt. Dabei läßt er aber die Wahrscheinlichkeit des Kernschwingungssprunges ganz außer acht, die unter Umständen eine vollkommen andere Verteilung ergeben konnte. Vgl. hierzu Weldon G. Brown, im nächsten Heft.

den zugehörigen Bandenköpfen entfernt, d. h. in Bereichen, die bei Aufnahme der gesamten Bande mit einem Spektrographen kleiner Dispersion relativ dunkel erscheinen — hierdurch dürfte die oben in Anführungszeichen zitierte Woodsche Beobachtung ihre Erklärung finden. Durch eine genauere Analyse der Intensitätsverteilung in den Resonanzseriengruppen beweist Uchida, daß bei der Energieübertragung auf die Moleküle nicht Stöße zweiter Art, sondern *D*-Linienstrahlung maßgebend ist.

Um die Richtigkeit der Hypothesen von Schüler und von Kimura und Uchida zu prüfen, genügt es, in Na-Dampf von außen her das Licht einer *D*-Linienlichtquelle einzustrahlen und festzustellen, ob unter diesen Umständen im Fluoreszenzspektrum neben den *D*-Linien auch noch eine Resonanzbandenfolge auftritt. Zu diesem Zweck wurde eine Kugel aus Na-festem Glas der Osramstudiengesellschaft mit sorgfältig gereinigtem Na beschickt und in einem auf 320° geheizten elektrischen Ofen mit dem Licht einer Piranischen Na-Kleinlampe bestrahlt. Um die unter diesen Bedingungen mit größter Intensität in der Oberflächenresonanz auftretenden *D*-Linien nach Möglichkeit zu schwächen, wurde das Fluoreszenzlicht nicht „von vorne", sondern durch die den Na-Dampf enthaltende Kugel hindurch „von hinten" photographiert; zur Aufnahme diente ein kleiner lichtstarker Glasprismenspektrograph, es wurden lichthoffreie Platten verwandt. Bei Expositionszeiten von über 24 Stunden erhielt man so ein Spektrum, das in der Nachbarschaft der *D*-Linien eine Anzahl regelmäßig distanzierter schmaler Linien aufweist. Fig. 1 gibt die Reproduktion einer Aufnahme bei 60stündiger Exposition, die Linienfolge macht hier durchaus den Eindruck einer typischen Resonanzserie mit drei, möglicherweise vier anti-Stokesschen Gliedern; das vierte ist durch eine an den Gefäßwänden gestreute Nebenserienlinie des Na-Bogenspektrums überlagert — auf der Platte sind noch eine Anzahl anderer derartiger Linien zu sehen. Sie sind in der Figur mit Na bezeichnet. Das hier reproduzierte Spektrum stimmt in allen Einzelheiten mit dem in Fig. 3 der Schülerschen Arbeit wiedergegebenen überein, so daß an der Gleichartigkeit auch ihrer Erregung ein Zweifel kaum möglich ist. Die Dispersion unseres Spektrographen reichte nicht einmal aus, um auf dem Photogramm die *D*-Linien zu trennen, von denen vermutlich jede

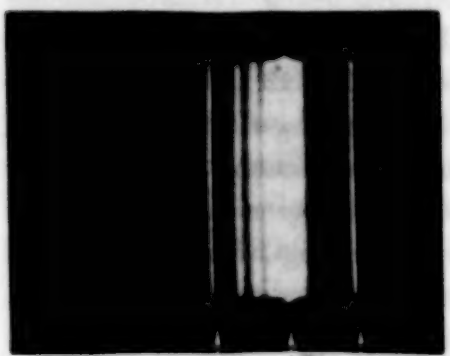


Fig. 1.

den Ausgangspunkt von Doublettserien bildet; noch viel weniger werden die verschiedenen Serien, die durch Absorption eng benachbarter Bandenlinien innerhalb der Breite *einer* *D*-Linie angeregt werden, durch den Spektrographen aufgelöst. Daß es sich gleichwohl in Wahrheit um die Überlagerung mehrerer Resonanzspektren handelt, kann man daraus erkennen, daß die langwelligen Serienglieder merklich diffuser erscheinen, weil mit wachsender Ordnungsnummer die Abstände zwischen den zu verschiedenen Serien gehörenden Linien immer größer werden.

Bei Zusatz von einigen Millimetern Stickstoff zum Na-Dampf gelang es uns nicht mehr, auf den Platten außer den (merklich geschwächten) *D*-Linien eine solche Resonanzserie zu erhalten. Bei Zusatz von 10 mm Argon erschien im selben Spektralgebiet statt der schmalen Linien eine anscheinend kontinuierliche schwache Bande.

Diese Beobachtungen scheinen in einem gewissen Widerspruch mit den schon erwähnten Angaben von Wood und Kinsey zu stehen, die bei Einstrahlung gelben Lichtes Fluoreszenzbanden in Gelb und Orange lediglich bei Anwesenheit von N_2 oder H_2 feststellen konnten. Wir glauben, daß es sich hier nur um eine Besonderheit der von diesen Autoren verwandten Versuchsanordnung, in erster Linie aber ganz einfach um eine Intensitätsfrage handelt. Die Absorptionsfähigkeit der Na_2-Moleküle in dem den *D*-Linien benachbarten Spektralgebiet ist gering: alle uns bekannten Aufnahmen der von Rot her nach kürzeren Wellen sich erstreckenden Na_2-Absorptionsbanden reichen kaum wahrnehmbar über die *D*-Linien hinaus; theoretisch erklärt sich das daraus, daß die in dieses Gebiet fallenden Übergänge mit Kernschwingungssprüngen von etwa 20 Quanten nach dem Franck-Condon-Prinzip für das rote Na_2-Bandensystem nur kleine Wahrscheinlichkeit besitzen. Will man also durch Lichtabsorption in einer der fraglichen Banden Fluoreszenz hervorrufen, so muß man entweder monochromatisches Licht möglichst großer Intensität (also etwa die *D*-Linien) zur Erregung verwenden, damit auch das Fluoreszenzspektrum auf wenige enge Linien zusammengedrängt sei und von gestreutem Primärlicht nicht überdeckt werde, und eventuell noch, wie in unserem Falle, sehr lange Expositionszeiten zu Hilfe nehmen. Oder man muß bei möglichst hohem Na-Dampfdruck arbeiten. Während bei unseren Versuchstemperaturen (320°) der Na-Sättigungsdruck des Na $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg nur um weniges übersteigt, dürften bei Wood die Temperaturen zwischen 500 und 600° gelegen haben, was Sättigungsdrucken zwischen 4 und 40 mm Hg und einer Erhöhung des Na_2-Druckes von etwa 10^{-4} auf

mehr als 10^{-1} mm entspricht[1]). Da aber Wood und Kinsey nicht in einem von der Pumpe abgeschmolzenen Glasrohr von gleichmäßiger Temperatur beobachteten, sondern in einem nur im mittleren Teil erhitzten Stahlrohr mit an den Enden aufgekitteten Glasfenstern, die durch laufendes Wasser gekühlt wurden, so fand bei Abwesenheit von Fremdgasen eine dauernde intensive Na-Destillation von der Mitte nach den Rohrenden zu statt[2]), und die Dampfdichte war auch in der Mitte geringer als bei Sättigung. Durch Einführung eines Fremdgases wird die Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt, die Na-Dampfdichte steigt im Mittelteil des Rohres und mit zunehmender Absorption wird auch die sonst zu lichtschwache Bandenfluoreszenz im Gelb wahrnehmbar. Dabei wird, solange der Fremdgasdruck nicht zu hoch ist, das Fremdgas von dem strömenden Na-Dampf aus dem mittleren Teil des Rohres weggepumpt, so daß es dort keine Auslöschung der Fluoreszenz verursacht[3]). Erst wenn der Fremdgasdruck einen bestimmten Mindestwert übersteigt (bei Wood und Kinsey etwa 10 mm Hg), dringt das Gas auch in das Innere der Na-Dampfwolke ein, die Fluoreszenz verschwindet wieder genau so, wie sie bei unseren Beobachtungen im ruhenden Gas durch Stickstoffzusatz ausgelöscht wird. Wir glauben also, daß die Wirkung des Fremdgases ausschließlich in einer Erhöhung des Na-Dampfdruckes besteht, und daß man unter denselben Versuchsbedingungen auch ohne Fremdgas bei genügend langen Expositionszeiten und hinreichender Ausschaltung von Streulicht die gelben Fluoreszenzbanden erhalten müßte. Im übrigen sind natürlich die von Wood und Kinsey durch Einstrahlung weißen Lichtes angeregten Banden nicht identisch mit den durch die *D*-Linien ausgelösten Resonanzserien. Vielmehr müssen diese aus den oben angegebenen Gründen gerade in die dunklen Intervalle zwischen jenen fallen, wie das von Wood und Kinsey auch noch einmal als den Beobachtern auffallend betont wird — wobei sie sich allerdings natürlich nicht auf die bei Einstrahlung der *D*-Linien, sondern bei elektrischer Erregung auftretende Lumineszenz beziehen.

---

[1]) E. Thiele, Ann. d. Phys. (5) **14**, 968, 1932.
[2]) Vgl. auch E. L. Kinsey, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 37, 1930.
[3]) Peter Pringsheim u. A. Terenin, ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928.

Versuche zur Isotopentrennung nach dem von G. Hertz angegebenen Verfahren.

Von **Herbert Harmsen** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933.)

Es wird eine Apparatur zur Isotopentrennung nach dem Verfahren von G. Hertz beschrieben, welche bei gleicher Zahl der Trennungsglieder im Falle der Neonisotopen einen etwa fünfmal größeren Trennungsgrad ergibt als die anfängliche Apparatur. Bei einmaliger Anwendung des Verfahrens wird eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses der Neonisotopen 20 und 22 um etwa den Faktor 40 erreicht. Durch mehrmalige Anwendung wird eine praktisch vollständige Trennung der Neonisotopen erzielt, derart, daß jede der beiden Fraktionen nicht mehr als 1% des anderen Isotops enthält.

Von G. Hertz ist kürzlich ein Verfahren zur Trennung gasförmiger Isotopengemische angegeben und seine Anwendung auf die Trennung der Neonisotopen beschrieben worden[1]). Das Verfahren benutzt die Diffusion des zu trennenden Isotopengemisches durch poröse Wände ins Vakuum, und zwar strömt das Gas durch enge Tonrohre, an deren Außenseite das Vakuum durch Quecksilberdampfstrahlpumpen aufrechterhalten wird. Je zwei aufeinanderfolgende Tonrohre werden unter der Bezeichnung Trennungsglied zusammengefaßt, die benutzte Apparatur bestand aus 24 solchen Trennungsgliedern. Der insgesamt in ein Trennungsglied bei A (Fig. 1) eintretende Gasstrom wird in drei Teile zerlegt: Ein an leichtem

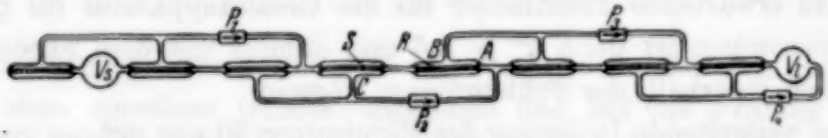


Fig. 1.

Isotop angereicherter Bruchteil f des Gesamtstromes wird bei B von der Pumpe P_3 abgesaugt und geht von hier nach dem rechts benachbarten Trennungsglied. Der Bruchteil $1-2f$ des Gesamtstromes wird bei C durch die Pumpe P_2 abgesaugt und kehrt in dasselbe Trennungsglied zurück. Der Rest des Gesamtstromes — wieder der Bruchteil f — ist an schwerem Isotop angereichert und strömt nach dem links anschließenden Trennungsglied ab. f ist bestimmt durch das Verhältnis der Tonröhrenlängen l_s und l_r, und zwar ist

$$\frac{1}{f} = \frac{l_s}{l_r} + 2.$$

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **79**, 108, 1932.

Jedes Trennungsglied gibt also an seinen rechten Nachbarn ein leichteres Gas ab als an seinen linken. Dadurch steigt die Konzentration des schweren Isotops im linken Ende der ganzen Trennapparatur, und entsprechend steigt die Konzentration des leichten Isotops am rechten Ende. Die Trennung erreicht asymptotisch einen Endzustand dann, wenn das Gas, das jedes Trennungsglied an seinen Nachbarn abgibt, dieselbe Zusammensetzung hat wie das Gas, das es von demselben Nachbarn empfängt. Die quantitativen Überlegungen von Hertz zeigen, daß ein bestimmtes Verhältnis q zwischen den Konzentrationsverhältnissen der beiden von einem Trennungsglied an seine Nachbarn abgegebenen Teilströme besteht. Es ist

$$q = \frac{f^{\mu}}{1-(1-f)^{\mu}}, \tag{1}$$

wobei

$$\mu = \sqrt{\frac{m_l}{m_s}}.$$

Hier ist m_l die Masse der leichteren und m_s die Masse der schwereren Komponente des Gemisches.

Im stationären Endzustand unterscheidet sich das Konzentrationsverhältnis in einem Trennungsglied von dem Konzentrationsverhältnis in dem entsprechenden Punkt des benachbarten Trennungsgliedes um den Faktor q, daher beträgt der Faktor des Konzentrationsverhältnisses bei m Trennungsgliedern zwischen V_l und V_s $Q = q^m$. Die von Hertz beschriebene Apparatur bestand aus 24 Trennungsgliedern vom Typ $f = {}^1/_3$, der theoretisch zu erwartende Trennfaktor für die Gesamtapparatur für den Fall der Neonisotopen ist dann $q^m = 8{,}6$ und stimmt mit dem experimentell ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Eine weitgehende Isolierung des Neonisotops 20 war mit der genannten Apparatur leicht erreichbar, ebenso eine starke Anreicherung des selteneren Isotops der Masse 22 von einem Mischungsverhältnis Neon 20 : Neon 22 = 9 : 1 auf Neon 20 : Neon 22 = 1 : 2,5. Eine noch stärkere Anreicherung des selteneren Isotops ist nach dem Hertzschen Prinzip auf drei Wegen möglich:

1. Wiederholte Anwendung des Trennungsverfahrens, indem das angereicherte Gas als Ausgangsmaterial für eine neue Trennung benutzt wird.

2. Vergrößerung des Trennfaktors der Trennungsglieder.

3. Vergrößerung der Zahl der Trennungsglieder.

Die Methode 1 hat den Nachteil, daß die bei einer Trennung gewonnene Gasmenge klein ist. Um nämlich auf der einen Seite der Apparatur eine

bedeutende Anreicherung zu bekommen, ist es notwendig, daß das in dem anderen Endvolumen vorhandene Gas an dem anzureichernden Isotop nicht wesentlich verarmt, da ja die Konzentration in einem Endvolumen gegeben ist durch das Produkt von Trennfaktor und Konzentration im anderen Endvolumen während des Endzustandes. Das zweite Volumen muß daher groß gegen das erste sein, und demgemäß ist eine große Zahl von ersten Trennungen anzuwenden, um eine genügend große Gasmenge für die zweite Trennung zu gewinnen.

Für die Vergrößerung des Trennfaktors (Methode 2) bieten die quantitativen Überlegungen in der Hertzschen Arbeit eine Handhabe. Demgemäß nimmt der Trennfaktor stark zu, wenn man f abnehmen läßt. Die Theorie von Hertz setzt voraus, daß die Diffusion in der Längsrichtung der Tonröhren zu vernachlässigen ist und daß in der Querrichtung kein Konzentrationsgefälle auftritt. Die gute Übereinstimmung des experimentell gefundenen Trennfaktors mit dem von der Theorie geforderten rechtfertigt diese Vernachlässigungen für das Trennungsglied $f = {}^1/_3$. Läßt man nun f gegen Null gehen, so ist nach Hertz zu erwarten, daß die Längsdiffusion in steigendem Maße das nach der Theorie zu erwartende Konzentrationsgefälle innerhalb des Tonrohres ausgleicht, so daß der errechnete Trennfaktor nicht erreicht wird.

Die Methode 3 bedingt einen größeren Aufwand an Pumpen und wäre bei schwierigeren Isotopentrennungen anzuwenden. Zunächst sollte aber versucht werden, mit einer geringeren Zahl von Pumpen möglichst weit zu kommen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Messung des Trennfaktors eines einzelnen Gliedes angegeben und auf die Prüfung einiger verschieden gebauter Trennungsglieder angewandt. Die auf Grund dieser Vorversuche gebaute neue Trennapparatur wird beschrieben. Schließlich werden mit den vorhandenen Apparaturen die beiden hauptsächlichen Isotopen des Neons isoliert.

Messung des Trennfaktors eines einzelnen Trennungsgliedes.

Da der mit einem einzelnen Trennungsglied bei Isotopentrennung erreichte Trennfaktor zu klein ist, um genügend genau gemessen werden zu können, wurden für die Untersuchungen eines einzelnen Trennungsgliedes Neon-Heliumgemische benutzt. Die durch diese Trennung an Neon bzw. Helium angereicherten Teilmengen wurden nach einem Verfahren analysiert, das im folgenden beschrieben wird.

Das Verfahren beruht auf Messung der Geschwindigkeit, mit der das Gasgemisch durch die Wand eines Tonrohres ins Vakuum diffundiert. Die experimentelle Anordnung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Das zu messende Gasgemisch befindet sich im Volumen A von 2 Liter Inhalt und dem daran anschließenden Röhrensystem. Eine Quecksilberdampfstrahlpumpe P_1 sorgt für ständige Zirkulation des Gases auf dem Wege $ACDKP_1A$. Zwischen C und D ist ein Tonrohr R von 2 cm Länge, 5 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke aus demselben Material wie die Tonrohre der Trennapparatur in den Weg des Gases eingefügt. Dieses Rohr ist von einem Glasmantel umgeben, so daß der Raum um das Tonrohr von der Dampfstrahlpumpe P_2 evakuiert werden kann. Das aus dem Tonrohr R herausdiffundierende Gas wird durch diese Pumpe in das Volumen B gedrückt. Die Kapillare K begrenzt die Zirkulationsgeschwindigkeit in Längsrichtung durch R und ist so gewählt, daß die pro Zeiteinheit durch K strömende Gasmenge etwa 30mal so groß ist wie die von P_2 abgesaugte. Dadurch wird erreicht, daß die Zusammensetzung des durch R strömenden Gases sich auf dem Wege von C nach D nur sehr wenig ändert, also praktisch mit der Zusammensetzung in A übereinstimmt. Der Druck in A wird mit einem Mc Leod-Manometer von 50 cm³ Volumen als Funktion der Zeit gemessen. Durch passende Stellung der Hähne H_1 und H_2 läßt sich das Gas aus B zwecks Wiederholung der Messung nach A zurückpumpen.

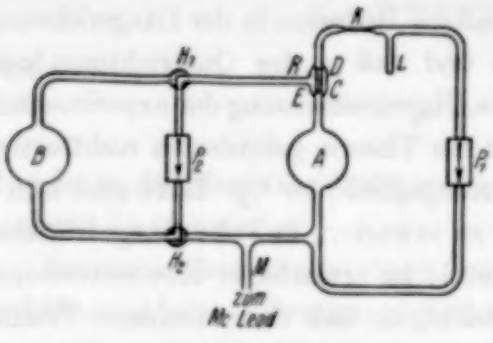


Fig. 2.

Da die Zahl der pro Zeiteinheit bei E abgesaugten Moleküle einer Komponente proportional ihrer Zahl im Tonrohr R ist, und diese nach dem oben Gesagten der Zahl der Moleküle dieser Komponente in A proportional ist, so nimmt jede Komponente exponentiell mit der Zeit ab. Für zwei Komponenten ist die Abhängigkeit des Druckes von der Zeit

$$p = a\,e^{-\alpha t} + b\,e^{-\beta t}.$$

a und b sind hier die Partialdrucke der beiden Komponenten zur Zeit Null, also die gesuchten Größen. Zur Bestimmung von a, b, α und β sind prinzipiell nur vier Messungen des Druckes nötig, doch wird die Genauigkeit gesteigert, wenn man eine Meßreihe von mindestens 20 Druckmessungen aufnimmt und die einzelnen Meßfehler durch Ausgleichsrechnung verringert. Sehr zweckmäßig ist es, α und β durch Messungen mit reinen Gasen möglichst

genau zu bestimmen. Dann ergibt sich die gesuchte Zusammensetzung des zu messenden Gases schon aus zwei Druckmessungen

$$p_0 = a + b \quad \text{und} \quad p_1 = a e^{-\alpha t_1} + b e^{-\beta t_1},$$

$$a = \frac{p_1 - p_0 e^{-\beta t_1}}{e^{-\alpha t_1} - e^{-\beta t_1}} \text{ und } b = \frac{p_0 e^{-\alpha t_1} - p_1}{e^{-\alpha t_1} - e^{-\beta t_1}}.$$

Wegen der in Zähler und Nenner stehenden Differenzen wird das Ergebnis prozentual wesentlich ungenauer als die einzelne Druckmessung, und man muß wieder eine größere Zahl von Meßpunkten benutzen, um durch Ausgleichsrechnung die Genauigkeit zu erhöhen. Es ist beabsichtigt, die Genauigkeit der Methode soweit zu vergrößern, daß auch die Zusammensetzung von Isotopengemischen analysiert werden kann. Zu diesem Zweck muß der Druck genauer als bisher gemessen werden, was durch entsprechende Dimensionierung des Mc Leod-Manometers zu erreichen ist. Ferner ist dafür zu sorgen, daß das Gasgemisch keine störenden Verunreinigungen enthält, was bei Neon und Helium durch Einbau einer Ausfriertasche mit Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, in den Zirkulationskreis bei L leicht möglich war. Die Abkühlung des Gases an dieser Stelle störte die Messung nicht, da das Gas noch die Dampfstrahlpumpe P_1 passiert, ehe es nach A zurückgelangt. Im übrigen ist die Temperatur während einer Meßreihe möglichst konstant zu halten, schon damit man die Druckmessungen nicht einzeln auf konstante Temperatur umrechnen muß. Außerdem geht aber die Temperatur auch in den Exponenten der Exponentialfunktionen ein. Theoretisch sollte α und β der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein, das bedeutet eine Änderung von α und β um weniger als $2^0/_{00}$ für eine Temperaturänderung von 1^0. Bei den Messungen mit Neon-Helium spielte diese Abhängigkeit wegen der einigermaßen konstanten Zimmertemperatur gegenüber der Ungenauigkeit der Druckmessungen keine Rolle, bei genaueren Messungen wird sie aber zu berücksichtigen sein. Eine weitere Fehlerquelle kann darin liegen, daß während der Messung mit dem Mc Leod ein Teil der Gasmenge im Mc Leod eingeschlossen wird. Wenn man aber bei einer Folge von Messungen in gleichen Zeitintervallen darauf achtet, daß die Zeit vom Abschließen des Mc Leod-Volumens durch das Quecksilber bis zu seiner Freigabe jedesmal konstant ist, so mißt man wieder einen exponentiellen Abfall, nur mit etwas verändertem α und β.

Die Messung erfolgte in der Weise, daß der Druck alle zwei Minuten gemessen wurde. Die Zeitmessung geschah mit Hilfe einer Stoppuhr und begann beim ersten Abschluß des Mc Leod-Volumens durch das Quecksilber.

Bei jeder Messung dauerte es ungefähr 1,5 Minuten, bis das Quecksilber die Verbindung des McLeod-Volumens mit der Apparatur wieder freigab. So wurden 20 bis 25 Meßpunkte aufgenommen, über die dann nach dem Prinzip der Gaußschen Fehlerausgleichsrechnung gemittelt wurde. Zunächst wurden α und β mit reinem Neon und reinem Helium bestimmt. Trotzdem die einzelne Druckmessung nur auf etwa 1 % genau war, wurden α und β auf etwa 4‰ genau bestimmt. Das Verhältnis α/β stimmte dabei innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem theoretischen $\sqrt{\frac{4}{20}}$ überein. Dazu ist zu bemerken, daß das benutzte Neon fast nur aus dem Isotop 20 bestand, es war das Produkt einer Trennung mit der oben beschriebenen Apparatur. Die Halbwertszeit für Neon war etwa 64,2 Minuten, die für Helium 28,7 Minuten.

Bei der Messung der Zusammensetzung des Neon-Heliumgemisches kam es auf große Genauigkeit nicht an, es wurde daher auf die zeitraubende Ausgleichsrechnung verzichtet und nur das Mittel aus den Ergebnissen mehrerer Meßpunkte gebildet. Dabei zeigte sich, daß bei mittleren Kon-

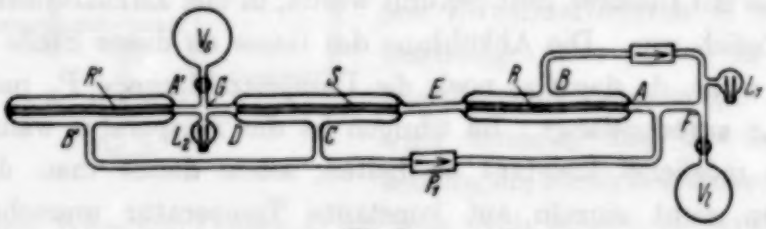


Fig. 3.

zentrationen die Ergebnisse etwa um 2% schwankten. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen war die Genauigkeit für den selteneren Bestandteil kleiner. Zur Kontrolle der Meßmethode wurden die Messungen desselben Gasgemisches wiederholt, in einigen Fällen bei wesentlich verschiedenen Drucken, ohne daß die Ergebnisse Abweichungen voneinander zeigten. Bei den meisten Messungen wurde mit Drucken von etwa 1 mm Hg begonnen. Nach dem oben Gesagten kann man aber bei wesentlich geringeren Drucken arbeiten, vorausgesetzt, daß die Genauigkeit der Druckmessung dann noch ausreicht. Daher scheint die Methode bei entsprechender Änderung der Volumenverhältnisse auch auf extrem kleine Gasmengen anwendbar zu sein.

Die beschriebene Meßmethode wurde zur experimentellen Untersuchung eines einzelnen Trennungsgliedes für Neon-Heliumgemisch benutzt. Die dafür notwendige Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Das eigentliche Trennungsglied besteht aus den Tonrohren R und S. Das Rohr R' dient nur zur Geschwindigkeitsregulierung für das bei D austretende Gas, denn

im stationären Endzustande hat das bei A' eintretende Gas dieselbe Zusammensetzung wie das bei B' von der Pumpe P_1 abgesaugte. Im übrigen wirkt das Trennungsglied ebenso wie ein gleiches rechts und links an andere Trennungsglieder angeschlossenes: Der bei A eintretende Gesamtstrom wird in drei Teilströme zerlegt, die bei B, C und D aus dem Trennungsgliede austreten. Der bei C abgesaugte Anteil geht nach demselben Trennungsgliede zurück, zwischen dem bei B und dem bei D austretenden Teilstrom besteht derjenige Unterschied der Zusammensetzung, der den Trennfaktor des Trennungsgliedes bestimmt. Demgemäß sind bei G und F die durch Hähne absperrbaren Volumina V_s und V_l angebracht, in denen das an Neon bzw. Helium angereicherte Gemisch nach Schluß der Trennung enthalten ist. Der Austausch der Konzentration zwischen dem Volumen V_s und V_l und dem Gasstrom bei G bzw. F erfolgt bei den angewandten Bedingungen — 10 mm Druck, kleines Volumen, kurze und weite Anschlußrohre — und bei einer Versuchsdauer von mehreren Stunden genügend schnell durch Diffusion.

Für den Vergleich des experimentell gefundenen Trennfaktors mit dem nach der Hertzschen Theorie zu erwartenden ist zu beachten, daß die Hertzsche Theorie nur für den speziellen Fall sehr kleiner Konzentration der schwereren Komponente des Gasgemisches abgeleitet ist. Bei den hier angewandten Gemischen von Neon und Helium war das nicht der Fall, und es ist zu erwarten, daß hier der Trennfaktor auch von der Konzentration abhängt. Die Abweichung von den Voraussetzungen der Hertzschen Theorie zeigt sich z. B. auch darin, daß bei gleicher Länge der Tonrohre R und R' nicht gleiche Mengen Gas bei B und B' abgesaugt werden, weil infolge des großen Trennfaktors für Neon-Heliumtrennung zwischen R und R' wesentliche Konzentrationsunterschiede bestehen, so daß bei B ein von der Konzentration abhängiger größerer Bruchteil als f abgesaugt wird und bei D ein kleinerer Bruchteil des Gesamtstromes als f aus dem Trennungsgliede austritt. Leicht übersehbar ist wieder der andere Extremfall kleiner Konzentration der leichteren Komponente. In diesem Falle gilt mit großer Annäherung, daß der Bruchteil f der insgesamt eingetretenen Moleküle der schwereren Komponente durch die Wand von R abgesaugt wird, wobei

$$\frac{1}{f} = \frac{l_s}{l_r} + 2$$

durch das Verhältnis $l_s : l_r$ der Längen der Tonrohre S und R gegeben ist.

Es mögen wieder ν_0 Moleküle der schwereren Komponente und n_0 Moleküle der leichteren Komponente in der Zeiteinheit bei A eintreten. Ferner

sei $n_0 = C_0 \nu_0$, wobei $C_0 \ll 1$. Von der schwereren Komponente passiert dann der Bruchteil $\nu_1 = (1-f)\nu_0$ den Punkt E und tritt in das Rohr S ein, der Bruchteil $\nu_2 = f\nu_0$ tritt bei D aus dem Rohr S aus.

Eine Schar von N Molekülen der schwereren Komponente, die zur Zeit $t = 0$ bei A eingetreten ist, nehme nach dem Gesetz $N = N_0 e^{-\mu\alpha t}$ ab, die gleichzeitig eingetretenen $C_0 N_0$ Moleküle der leichteren Komponente nehmen dann nach dem Gesetz $CN = C_0 N_0 e^{-\alpha t}$ ab, wobei

$$\mu = \sqrt{\frac{m_l}{m_s}}$$

ist; dann wird

$$C = C_0 e^{-\mu\alpha t\left(\frac{1}{\mu}-1\right)} = C_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{1}{\mu}-1}. \tag{2}$$

Bei Vernachlässigung der Diffusion in der Längsrichtung darf N/N_0 durch ν/ν_0 ersetzt werden. Demgemäß sind die Konzentrationen der leichten Komponente in E und D bzw.

$$C_1 = C_0(1-f)^{\frac{1}{\mu}-1} \text{ und } C_2 = C_0 f^{\frac{1}{\mu}-1},$$

die Zahl der in der Zeiteinheit vorbeifließenden Moleküle der leichten Komponente

$$n_1 = C_1 \nu_1 = C_0 \nu_0 (1-f)^{1/\mu} \text{ bzw. } n_2 = C_2 \nu_2 = C_0 \nu_0 f^{1/\mu}.$$

Die Zahl der bei B pro Zeiteinheit abgesaugten Moleküle der leichten Komponente ist

$$n_B = n_0 - n_1 = C_0 \nu_0 (1-(1-f)^{1/\mu}),$$

die der bei D in der Zeiteinheit abfließenden

$$n_D = n_2 = C_0 \nu_0 f^{1/\mu}.$$

Daraus ergibt sich der Trennfaktor

$$q_s = \frac{n_B}{n_D} = \frac{1-(1-f)^{1/\mu}}{f^{1/\mu}}. \tag{3}$$

Für die anfängliche Geschwindigkeit des Transports der leichten Komponente folgt

$$n_B - n_D = C_0 \nu_0 [1-(1-f)^{1/\mu} - f^{1/\mu}]. \tag{4}$$

Der Index s beim Trennfaktor möge andeuten, daß er für ein Gasgemisch gilt, das nahezu ausschließlich aus der schweren Komponente besteht. Demgemäß sei der in der Hertzschen Arbeit (l. c.) abgeleitete Trennfaktor mit q_l bezeichnet. Ein Vergleich der beiden Werte

$$q_l = \frac{f^\mu}{1-(1-f)^\mu} \text{ und } q_s = \frac{1-(1-f)^{1/\mu}}{f^{1/\mu}}$$

zeigt, daß $q_s > q_l$ ist. Z. B. gibt die Entwicklung von $(1-f)^\mu$ bzw. $(1-f)^{1/\mu}$ nach Potenzen von f in erster Näherung

$$q_l = \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{f}\right)^{1-\mu} \tag{5}$$

und

$$q_s = \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{f}\right)^{\frac{1-\mu}{\mu}}. \tag{6}$$

Da $\frac{1}{f} > 1$ und $0 < \mu < 1$, so ist $q_s > q_l$, und zwar um so mehr, je mehr μ von 1 abweicht. Demgemäß ist der Unterschied zwischen q_s und q_l für Isotope gering (μ nahe bei 1), insbesondere für große Werte von f. Für Neon-Heliumtrennung ist der Unterschied dagegen bedeutend, wie die folgende Tabelle zeigen möge:

Tabelle 1.

	$f=\frac{1}{3}$	$f=\frac{1}{6}$	$f=\frac{1}{10}$	$f=\frac{1}{20}$
		Neonisotope		
q_l	1,094	1,135	1,165	1,204
q_s	1,096	1,140	1,171	1,213
		Neon-Helium		
q_l	3,69	5,78	7,84	11,7
q_s	6,85	18,84	37,23	91,3

Diese Abhängigkeit des Trennfaktors von der Konzentration ist zur Beurteilung des experimentell gefundenen Trennfaktors zu beachten. Die angegebenen Werte gelten für die extremen Konzentrationsverhältnisse, und es erscheint plausibel, daß für mittlere Konzentrationen der Trennfaktor zwischen den beiden angegebenen Werten liegt.

Das wurde auch mit dem untersuchten Trennungsglied $f = {}^1/_3$ bestätigt. Zur Trennung wurde ein Gemisch von ungefähr gleich viel Neon und Helium benutzt. Getrennt wurde bei 10 mm Druck. Die spektroskopische Beobachtung der Intensität der Heliumlinien in L_1 und L_2 ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß der stationäre Zustand schon nach einer halben Stunde erreicht war. Um aber ganz sicher zu gehen, daß der Endzustand wirklich erreicht war, wurde der Versuch erst nach 8 Stunden abgebrochen. Die Messung der Zusammensetzung ergab für das in V_l und V_s enthaltene Gas: V_l 46% Neon, also 54% Helium; V_s 80% Neon, also 20% Helium.

Das ergibt einen Trennfaktor $q = 4{,}7$ für Neon-Helium; ein Vergleich mit den Werten der Tabelle zeigt befriedigende Übereinstimmung mit dem annähernd durch Interpolation zwischen den Extremwerten zu erwartenden Trennfaktor.

Da dieses Ergebnis bei dem Trennungsglied $f = {}^1/_3$ wegen der schon mit Isotopentrennung erwiesenen Übereinstimmung mit der Theorie erwartet werden konnte, so kann man es als Bestätigung für die Brauchbarkeit der Meßmethode ansehen.

Das Trennungsglied $f = 0$.

Schwieriger ist die theoretische Beurteilung des Trennfaktors für das interessante Trennungsglied $f = 0$. Dieser Grenzfall kommt dadurch zustande, daß man die Länge des Tonrohres R (Fig. 1) Null werden läßt. Das so entstandene einfachere Trennungsglied [Fig. 4[1])] würde bei Vernach-

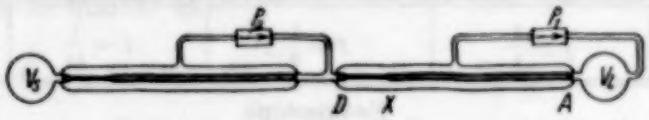


Fig. 4.

lässigung der Längsdiffusion nach (3) den Trennfaktor ∞ und nach (4) die Trenngeschwindigkeit Null haben. Die Längsdiffusion bewirkt nach Hertz (l. c.), daß der Trennfaktor endlich bleibt, und die Diffusion bei D zwischen der linken Seite des Trennungsgliedes und dem in unmittelbarer Nähe vorbeigeführten Gasstrome des linken Nachbargliedes ergibt einen Transport der leichten Komponente des Gasgemisches nach rechts und einen Transport der schweren nach links, also eine gewisse Trenngeschwindigkeit. Ein stationärer Endzustand wird erreicht, wenn die Konzentration am linken Ende des Trennungsgliedes gleich geworden ist der Konzentration am rechten Ende seines linken Nachbarn, dann findet keine Diffusion mehr zwischen den Trennungsgliedern und damit kein Transport statt.

Eine Vergrößerung des Trennfaktors ist zu erwarten, wenn man die Längsdiffusion im linken Teil des Trennungsgliedes, wo das Konzentrationsgefälle am größten ist, möglichst erschwert. Das geschah bei den verwendeten Trennungsgliedern durch die in Fig. 4 angedeutete Verengung des Tonrohres. Das Tonrohr des Trennungsgliedes wurde aus drei Teilen

[1]) In Fig. 4 sind zwei dieser Trennungsglieder gezeichnet, um den Anschluß der Trennungsglieder aneinander zu zeigen.

zusammengesetzt. Es begann rechts mit einem Rohr von 40 cm Länge und 5 mm lichter Weite, daran schloß sich ein 10 cm langes Rohr von 3 mm lichter Weite, und am linken Ende war wieder ein kurzes Rohr von 5 mm Weite und 3 cm Länge angefügt. Diese Erweiterung des Endes hatte den Zweck, die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleiches zwischen den Nachbargliedern, also die Trenngeschwindigkeit, zu vergrößern; außerdem ließ sich das weitere Tonrohr besser in Glas einschmelzen. Die Tonrohre verschiedener Weite wurden etwa $^1/_2$ bis 1 cm ineinandergesteckt und durch Einschmelzglas gedichtet.

Um Trennfaktor und Trenngeschwindigkeit theoretisch abschätzen zu können, nehmen wir an, daß im rechten Teil des Trennungsgliedes die Längsdiffusion überhaupt keine Rolle spielt. Auf der linken Seite dagegen soll in einem Bruchteil f^* des Rohres die Konzentration durch Diffusion vollkommen ausgeglichen sein. Zur Vereinfachung möge wieder ein Gasgemisch betrachtet werden, das nur sehr wenig von der leichteren Komponente enthält. Dann wird in den ersten Teil des Tonrohres der Bruchteil $1 - f^*$ der pro Zeiteinheit ins Trennungsglied eintretenden Moleküle der schwereren Komponente pro Zeiteinheit von der Pumpe P_1 abgesaugt, im zweiten Teil der Bruchteil f^*. Die Konzentration der leichteren Komponente am Ende des ersten Teiles bei X ist dann nach (2)

$$C = C_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{1}{\mu}-1} = C_0 f^{*\frac{1}{\mu}-1}.$$

Zum Vergleich betrachten wir den für kleines f gültigen Näherungswert (6) für den Trennfaktor eines normalen Trennungsgliedes

$$q_s = \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{f}\right)^{\frac{1}{\mu}-1}.$$

Der Faktor $\left(\frac{1}{f}\right)^{\frac{1}{\mu}-1}$ kommt hier durch die Anreicherung im zweiten Tonrohr S zustande, der Faktor $1/\mu$ kommt dadurch dazu, daß das Gas, welches aus dem ersten Tonrohr R abgepumpt wird, eine $1/\mu$ mal größere Konzentration der leichten Komponente hat als das innerhalb des Rohres befindliche. Dieser Faktor $1/\mu$ im Trennfaktor geht aber nicht verloren, wenn die Länge des Tonrohres R Null wird. Im stationären Zustand muß nämlich das Gas, das bei X vom rechten Teil des Trennungsgliedes in den linken strömt, dieselbe Zusammensetzung haben wie das Gas, das vom linken Teil durch die Pumpe P_1 abgesaugt wird. Das ist erst dann der Fall,

wenn die mittlere Konzentration der leichten Komponente im linken Teil des Tonrohres kleiner ist als die Konzentration im einströmenden Gas, und zwar gerade um den Faktor μ. Daher ist die Konzentration in D

$$C_D = \mu C_X = \mu C_0 f^{*\frac{1}{\mu}-1}.$$

Der Trennfaktor ist

$$q_s = \frac{C_0}{C_D} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{f^*}\right)^{\frac{1-\mu}{\mu}},$$

stimmt also formal mit (6) überein, nur tritt hier f^* für f. Diese Analogie läßt sich plausibel machen, wenn man den Teil DX des rechten Trennungsgliedes als erstes Tonrohr des links benachbarten Trennungsgliedes ansieht. Der vorausgesetzte Konzentrationsausgleich würde in diesem Bilde durch eine Strömung des aus der Pumpe P_2 kommenden Gases von C nach X und von dort zurück nach dem links benachbarten Trennungsglied zu veranschaulichen sein. Dann wird das betrachtete Trennungsglied identisch mit einem normalen, für das $f = f^*$ ist. Man wird also für das Trennungsglied $f = 0$ einen effektiven f-Wert f^* einzuführen haben, der um so größer ist, je mehr die Diffusion in der Längsrichtung eine Rolle spielt. Für das in Fig. 4 gezeichnete Trennungsglied wird man etwa annehmen können, daß in dem linken weiten kurzen Tonrohr die vollständige Durchmischung eintritt, was bei den gewählten Längenverhältnissen etwa $f = {}^1/_{20}$ entsprechen würde.

Bei der weitgehenden Analogie ist ferner auch zu erwarten, daß f^*, in (4) für f eingesetzt, ein Maß für die Trenngeschwindigkeit ergibt. Daher würde mit zunehmendem Trennfaktor die Geschwindigkeit abnehmen.

Die Messung der Gaszusammensetzung bei einer Neon-Heliumtrennung am Trennungsglied $f = 0$ geschah nach Fig. 4[1]) und ergab:

V_1 34% Neon, also 66% Helium,
V_2 86% Neon, also 14% Helium,
Trennfaktor 12;

bei einer zweiten Trennung:

V_1 11% Neon, also 89% Helium,
V_s 50,5% Neon, also 49,5% Helium,
Trennfaktor 8,4.

[1]) Natürlich nur mit einem Trennungsgliede, V_s schloß unmittelbar an D an.

Hier wäre also nach der Tabelle 1 mit einem f^*-Wert von $^1/_{10}$ oder größer zu rechnen. Der große Wert ist vielleicht durch das für Neon-Heliumtrennung besonders große Konzentrationsgefälle im Tonrohr und daher große Längsdiffusion zu erklären. Es war zu erwarten, daß bei der Isotopentrennung, wo das Konzentrationsgefälle sehr viel kleiner ist, sich ein kleinerer Wert für f^* ergeben würde. Die Messungen gaben also eine obere Grenze für f^* an, und auch für den Grenzfall war bei Verwendung der neuen Trennungsglieder mit einer wesentlichen Steigerung des Trennfaktors zu rechnen. Wenn bei den normalen Trennungsgliedern die Längsdiffusion eine Rolle spielt, wird man auch hier von einem effektiven Wert von f sprechen können, der größer ist als der durch die Rohrlängen definierte Wert und in (3) eingesetzt den wirklichen Trennfaktor ergibt.

Probeapparaturen.

Nachdem durch die Vorversuche mit einem Trennungsgliede festgestellt war, daß durch Verkleinerung des Wertes f oder durch Übergang zu Trennungsgliedern vom Typ $f = 0$ eine wesentliche Steigerung des Trennfaktors zu erhoffen ist, wurden zwei Probeapparaturen gebaut. Die erste bestand aus Trennungsgliedern vom Typ $f = {}^1/_6$. Das Schema einer solchen Apparatur mit vier Pumpen zeigt Fig. 5. Das Trennungsglied

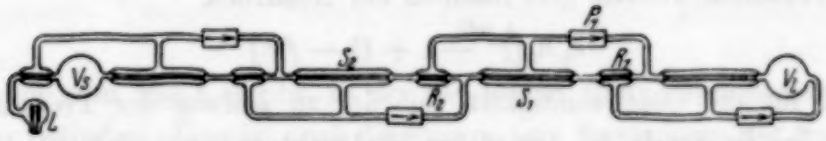


Fig. 5.

besteht aus den Tonrohren R und S, deren Längen 10 bzw. 40 cm betragen. Der innere Durchmesser der Tonrohre war 5 mm, die Wandstärke 1 mm. Faßt man die zwei Tonrohre S_1 und R_2, die von derselben Pumpe P evakuiert werden, unter der Bezeichnung „Bauglied" zusammen, so bestand diese Apparatur aus sechs Baugliedern. Der Trennfaktor einer solchen Apparatur entspricht nicht ganz dem von sechs Trennungsgliedern, sofern man die Volumina V_1 und V_2 vergleicht, doch spielt das für den im folgenden beschriebenen Vergleich mit der zweiten Probeapparatur keine Rolle. Die zweite Apparatur bestand aus sechs Trennungsgliedern vom Typ $f = 0$ der oben beschriebenen Bauart. Zum Vergleich der Trennungsgeschwindigkeit wurden beide Apparaturen mit normalem Neon-Heliumgemisch gefüllt. An den Entladungsröhren L konnte das Verschwinden der Heliumlinien im Glimmlicht spektroskopisch beobachtet werden. Die Zeit vom Beginn

der Trennung bis zum Verschwinden der grünen Heliumlinie betrug für die erste Apparatur ($f = 1/6$) 3 Minuten, für die zweite Apparatur 6 Minuten.

Ein qualitativer Vergleich des Trennfaktors wurde dann auf folgende Weise durchgeführt: Beide Apparaturen wurden mit einem stark heliumhaltigen Gemisch von Neon-Helium gefüllt (etwa 85% Helium). Als sich der Endzustand eingestellt hatte, wurde mit einem Hochfrequenzapparat das in den Apparaturen enthaltene Gas zum Leuchten angeregt und der Übergang von der reinen Heliumsäule bis zum deutlichen Neonlicht beobachtet. Für die erste Apparatur erstreckte sich dieser Übergang über drei Trennungsglieder, für die zweite über zwei. Das Ergebnis des Vergleichs dieser Apparaturtypen ist also, daß der Trennfaktor für die Trennungsglieder $f = 0$ jedenfalls wesentlich größer ist als für die Trennungsglieder $f = 1/6$, und daß die Trenngeschwindigkeit für $f = 0$ etwa halb so groß ist.

Neue Apparatur.

Die auf Grund dieser Versuche gebaute Apparatur von 24 Gliedern besteht daher hauptsächlich aus Trennungsgliedern $f = 0$. Nur an dem Ende, an dem die leichte Komponente angereichert wird, sind noch fünf Trennungsglieder vom Typ $f = 1/6$, da bei erstrebter Anreicherung der schweren Komponente diese Glieder die Trenngeschwindigkeit bestimmen. Nach der Hertzschen Theorie gibt nämlich der Ausdruck

$$c_0 n_0 [f^n - 1 + (1 - f)^n]$$

ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der zu Anfang der Trennung das schwere Isotop durch die Apparatur hindurchtransportiert wird. Hierbei bedeutet c_0 die Konzentration der schwereren Komponente. Der Klammerausdruck nimmt zugleich mit f ab. Da die Trenngeschwindigkeit proportional der Konzentration der anzureichernden schweren Komponente ist, so wird die Trenngeschwindigkeit der Gesamtapparatur durch die Stelle kleinster Konzentration, also durch die Trennungsglieder bei V_1 begrenzt. Es ist daher zweckmäßig, an dieser Stelle durch Vergrößerung von f den anderen Faktor der Geschwindigkeit zu vergrößern[1]). Für spätere Trennungen ist ein Hintereinanderschalten der schon vorhandenen Apparatur des Typs $f = 1/3$ mit der neuen vorgesehen, wobei die Glieder $f = 1/6$ den notwendigen Übergang bilden sollen. Im Gegensatz zu der früheren Apparatur sind die Tonrohre horizontal angeordnet, was neben größerer Übersichtlichkeit den Vorteil hat, daß das während des Betriebes vom Gas angefüllte Volumen klein wird. Beispielsweise beträgt dies Volumen für die ganze

[1]) Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **79**, 121, 1932.

24gliedrige Apparatur roh gemessen etwa 1,2 Liter, während das der alten Apparatur etwa dreimal so groß war. Das bedeutet, daß man erstens überhaupt weniger Gas für eine Trennung braucht, und zweitens, daß weniger von der anzureichernden Komponente unausgenutzt in der Apparatur bleibt. Dementsprechend verarmt das Vorratsvolumen V_1 weniger an der anzureichernden Komponente, und man erhält im Volumen V_2 ein stärker angereichertes Gemisch als im Falle eines größeren Apparaturvolumens.

Die Quecksilberdampfstrahlpumpe Modell 1 von Hanff u. Buest ist wie bei der früheren Apparatur an Holzgestellen montiert und durch piceingekittete Schliffe mit den Trennungsgliedern verbunden. Die Länge der Trennungsglieder bedingt den Abstand der Pumpen; um die Holzgestelle besser auszunutzen, wurden daher beide Seiten des Gestells mit Pumpen versehen. Die Gestelle sind so aneinandergereiht, daß sich die

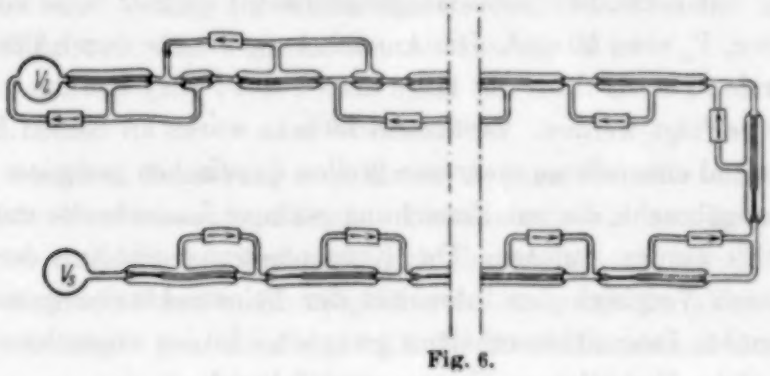


Fig. 6.

Anordnung von Fig. 6 ergibt, in der die beiden Endvolumina sich nebeneinander befinden. Hier ist auch die Pumpe zum Evakuieren der Apparatur und die Töplerpumpe zum Abfüllen der getrennten Gase angeordnet. Bei einer Länge der Trennungsglieder von 52 bis 54 cm ist als Pumpenabstand 62 cm gewählt. Die 12 auf der einen Seite hintereinandergeschalteten Trennungsglieder geben dann eine Gesamtlänge der Apparatur von etwa 7,5 m. Der Anschluß der beiden Typen von Trennungsgliedern aneinander macht keine Schwierigkeiten und ist aus Fig. 6 zu ersehen. Die Trennungsglieder $f = 0$ sind so miteinander verbunden, daß der von der Pumpe kommende Gasstrom eines Trennungsgliedes möglichst nahe am Ende des anschließenden Trennungsgliedes vorbeigeführt wird, um den an dieser Stelle nur durch Diffusion erfolgenden Transport der zu trennenden Komponenten von Trennungsglied zu Trennungsglied zu erleichtern.

Die Apparatur ist mit einer Sicherheitseinrichtung, ähnlich der von W. Pupp[1]) beschriebenen, versehen, welche Gas- und Kühlwasserzufuhr

[1]) W. Pupp, Phys. ZS. **33**, 530, 1932.

abschaltet, sobald der Druck innerhalb der Glasapparatur übermäßig steigt oder das Pumpenkühlwasser nicht mit der notwendigen Geschwindigkeit nach Durchströmen der Pumpen in die Kühlwasserausströmvorrichtungen fließt. Je sechs an demselben Holzgestell befestigte Pumpen sind in bezug auf das Kühlwasser zu einer Einheit zusammengefaßt, derart, daß das Kühlwasser alle sechs Pumpen nacheinander durchfließt und dann in die an demselben Holzgestell befestigte Ausströmvorrichtung mündet. Zur Aufnahme des aus den Ausströmern kommenden Wassers dient ein über den Holzgestellen mit Gefälle verlegtes weites Blechrohr. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß jedes Holzgestell mit dem daran befestigten Apparaturteil ohne Schwierigkeiten aus der Gesamtapparatur ausgebaut werden kann, was für einen gegebenenfalls notwendigen Umbau wichtig ist.

Zur Beurteilung der Trenngeschwindigkeit der Neonisotope wurde die Apparatur mit normalem Neon-Heliumgemisch[1]) gefüllt. Das Volumen V_l war 10 Liter, V_s etwa 50 cm³. Die Anreicherung konnte durch Beobachtung der spektralen Feinstruktur mit Hilfe eines Perot-Fabry-Etalons von 40 mm Luftdicke verfolgt werden. Zu diesem Zwecke waren an beiden Enden der Apparatur und ebenfalls an mehreren Stellen dazwischen geeignete Spektralröhrchen angebracht, die zur Erreichung geringer Linienbreite mit flüssiger Luft gekühlt werden konnten. Das Konzentrationsverhältnis der Isotopen konnte durch Vergleich der Intensität der Feinstrukturkomponenten mit dem bekannten Intensitätsverhältnis geeigneter Linien abgeschätzt werden. Der Verlauf im Endvolumen V_s war etwa folgender:

	Neon 20 : Neon 22
Beginn	9 : 1 (bekannt)
Nach 2 Stunden	2,5 : 1
„ 4½ „	1,3 : 1
„ 11 „	1 : 1
„ 14 „	1 : 1,3
„ 20 „	1 : 2,5
„ 24 „	1 : 2,5.

Die Beobachtungen geben ungefähr einen Anhaltspunkt dafür, daß bei den gegebenen Dimensionen der Endvolumina der Endzustand in etwa 20 Stunden erreicht ist.

Für den Trennfaktor Q ergeben diese Beobachtungen noch eine untere Grenze, da die Verarmung des Vorratsvolumens V_l schwer zu schätzen war. Jedenfalls muß er größer als 20 sein. Eine bessere Abschätzung ließ sich dadurch herbeiführen, daß man das verarmte Gemisch im Volumen V_l

[1]) Die Anwesenheit des Heliums verringert die Trenngeschwindigkeit in geringem Maße, der Trennfaktor wird nicht beeinflußt.

nach erreichtem stationären Zustand mehrmals durch normales Neon-Helium ersetzte. Der so erreichte Endzustand gibt die Entmischung für den Fall des an schwererem Isotop nicht verarmten Vorratsvolumens V_l. Das Isotopenverhältnis im Endvolumen V_s war jetzt besser als 1 : 4, so daß der Trennfaktor der ganzen Apparatur auf 35 bis 40 geschätzt werden kann. Das bedeutet gegenüber der früheren Apparatur eine wesentliche Vergrößerung des Trennfaktors, allerdings auf Kosten der Trenngeschwindigkeit. Bei einem effektiven f-Wert $^1/_{20}$ für die Trennungsglieder $f = 0$ wäre ein Trennfaktor zu erwarten, der etwas über 50 liegen müßte. Ob die Abweichung reell ist und man demgemäß mit einem noch größeren effektiven Wert für f rechnen müßte, läßt sich bisher noch nicht entscheiden.

Bei diesen Versuchen mit der neuen Apparatur zeigte sich ein weiterer Vorteil gegenüber der alten: Der Druckabfall von einem Ende der Apparatur bis zum anderen betrug nur 1 mm Hg, was auf die kleinere Strömungsgeschwindigkeit in den Tonrohren zurückzuführen ist.

Neontrennung.

Der weiteren Erprobung der neuen Apparatur sollte eine möglichst weitgehende Neontrennung dienen. Dazu wurde ein am Isotop 22 angereichertes Gemisch benutzt, das nach der am Anfang dieser Arbeit erwähnten Methode durch mehrmalige Anreicherung mit der alten Apparatur auf folgende Weise gewonnen war: Als V_l (Endvolumen auf der Seite der Apparatur, wo sich die leichte Komponente sammelt) wurde ein Volumen von 30 Liter geschaltet, als V_s ein solches von 5 Liter. Der Druck in der Apparatur betrug am Ende von V_l 11 mm, am Ende von V_s 8,5 mm Hg. Der Endzustand schien bei dieser Wahl der Volumina auf Grund einer während des Betriebes vorgenommenen Feinstrukturbeobachtung nach 12 Stunden erreicht zu sein. Die angereicherte Komponente in V_s müßte unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse und des Trennfaktors $Q = 8{,}4$ der Gesamtapparatur das Konzentrationsverhältnis Neon 20: Neon 22 = 2,5 : 1 haben, was auch durch die Beobachtung bestätigt schien. Das angereicherte Gas wurde dann abgefüllt und die Trennung mit frisch eingefülltem Neon wiederholt. Nach neunmaliger Anwendung dieses Verfahrens war genug Gas für eine zweite Trennung vorhanden. Die Apparatur wurde jetzt unter Beibehaltung der oben angegebenen Endvolumina ganz mit dem angereicherten Gas gefüllt, wobei ein weiter angereichertes Gemisch erhalten wurde, dessen Zusammensetzung etwa dem Verhältnis Neon 20 : Neon 22 = 1 : 2 entsprach. Die so gewonnene Gasmenge betrug 5 Liter von 7,5 mm Druck. Da das in V_l enthaltene Gas

durch diese Trennung noch nicht wesentlich an schwererem Isotop verarmt war, konnte noch zweimal ein Volumen von 5 Liter von dem in der Apparatur verbliebenen Gas abgetrennt werden, wobei Isotopengemische gewonnen wurden, deren Konzentrationsverhältnis nur wenig schlechter als 1 : 2 war. Die gewonnenen Mengen wurden dabei jedesmal kleiner, da der Druck nach jeder Trennung niedriger wurde und das Ende von V_s zudem durch den konstanten Druckabfall in der Apparatur besonders benachteiligt ist. Das aus diesen Trennungen gewonnene Gas wurde zur weiteren Anreicherung in der neuen Apparatur verwendet (vgl. weiter unten).

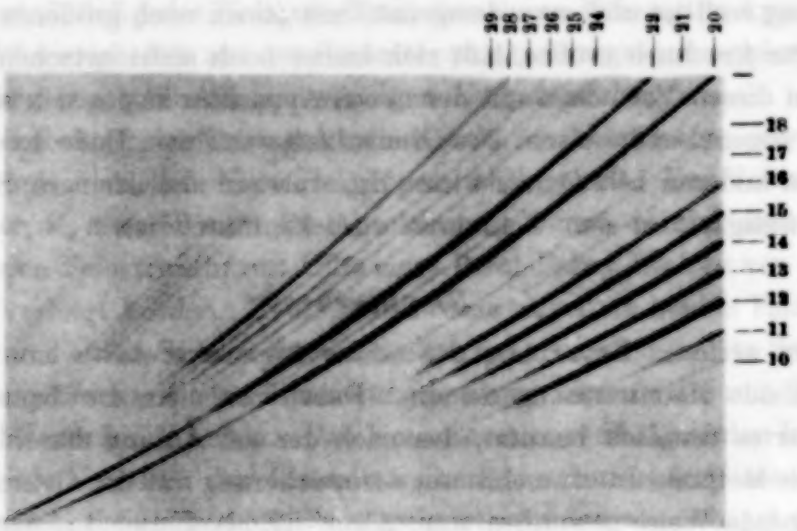


Fig. 7. Neon 20, 22 und 21.

Der in der Apparatur verbliebene Rest wurde zu dem Versuch benutzt, das Isotop 21 anzureichern. Nach der Vorgeschichte war anzunehmen, daß in diesem Gas das Isotop 21 gegenüber dem normalen Neon schon etwas angereichert war. Von diesem Gas wurde nun solange ein leichtes Gemisch abgetrennt, bis der zurückbleibende Rest etwa das Konzentrationsverhältnis Neon 20 : Neon 22 = 1 : 1 hatte. Dann wurde wieder schweres Gemisch abgetrennt usw., wobei darauf geachtet wurde, daß der in der Apparatur verbleibende Rest möglichst dem Konzentrationsverhältnis 1 : 1 entsprach. Es war zu hoffen, daß dabei jedesmal der Hauptteil des Neon 21 in der Apparatur blieb und das Isotop 21 dadurch angereichert wurde. Der zuletzt verbliebene Rest wurde massenspektroskopisch untersucht. Das Spektrogramm[1]) (Fig. 7) zeigt neben den etwa gleich starken Parabeln der Masse 20 und 22 deutlich eine Parabel 21, deren Intensität wesentlich größer ist

[1]) Herrn stud. ing. W. Schütze danke ich für die Aufnahme der Massenspektrogramme.

als bei anderen gleich lange belichteten Aufnahmen. Vergleichsweise ist die Parabel 23, die sonst bei einem Konzentrationsverhältnis Neon 20 : Neon 22 = 1 : 1 immer gleichzeitig mit der Parabel 21 auftritt, auf dem Spektrogramm kaum zu erkennen.

Demnach scheint die Anreicherung eines in bezug auf die Masse zwischen zwei anderen liegenden Isotops auf diesem Wege prinzipiell möglich.

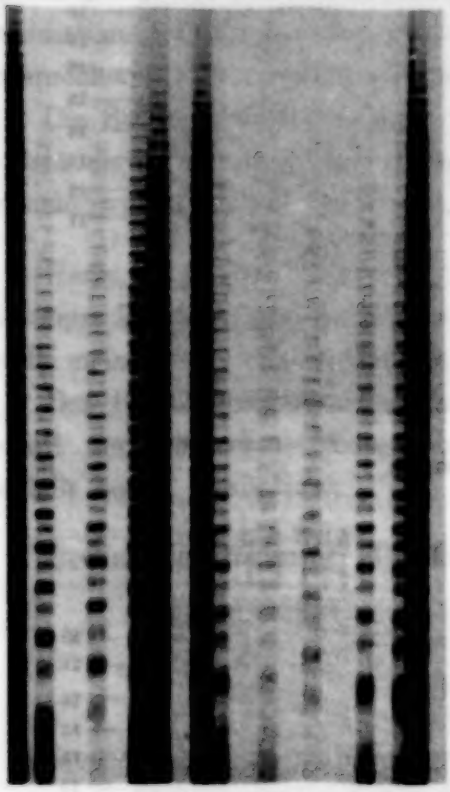


Fig. 8.

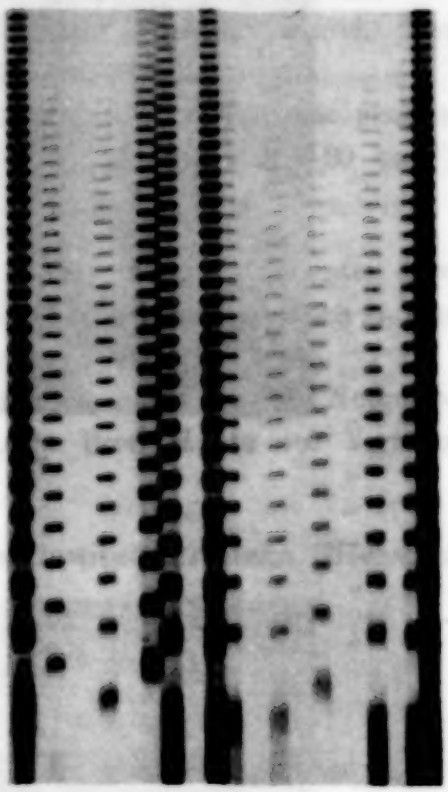


Fig. 9.

Das aus den ersten beiden Trennungen gewonnene Gas mit mehr als 50% Neon 22 wurde nun noch zweimal in der neuen Apparatur angereichert. Die erste dieser Trennungen erfolgte bei einem Druck von 10 mm Hg, die Endvolumina waren $V_l = 10$ Liter und $V_s = 1$ Liter. Das stark angereicherte Gas in V_s wurde dann zur letzten Trennung benutzt. Hierbei war das Volumen $V_l = 3$ Liter und $V_s = 1$ Liter. Der Druck in der Apparatur war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Gasmenge klein, er betrug am Ende von V_l 2,5 mm und am Ende von V_s 1,5 mm. Da das Volumen V_l nicht sehr groß war, trat erwartungsgemäß im Endzustand in V_l eine merkbare Verarmung am Isotop 22 auf, so daß das Konzentrationsverhältnis hier etwa Neon 20 : Neon 22 = 1 : 2 betrug. Am

Ende von V_2 war das leichte Isotop spektroskopisch nicht mehr festzustellen. Das Konzentrationsverhältnis läßt sich mit Hilfe der Konzentration in V_1 und des Trennfaktors auf Neon 20 : Neon 22 $\sim$ 1 : 80 abschätzen. Fig. 8 und 9 zeigen Reproduktionen der optischen Feinstruktur im Endzustand

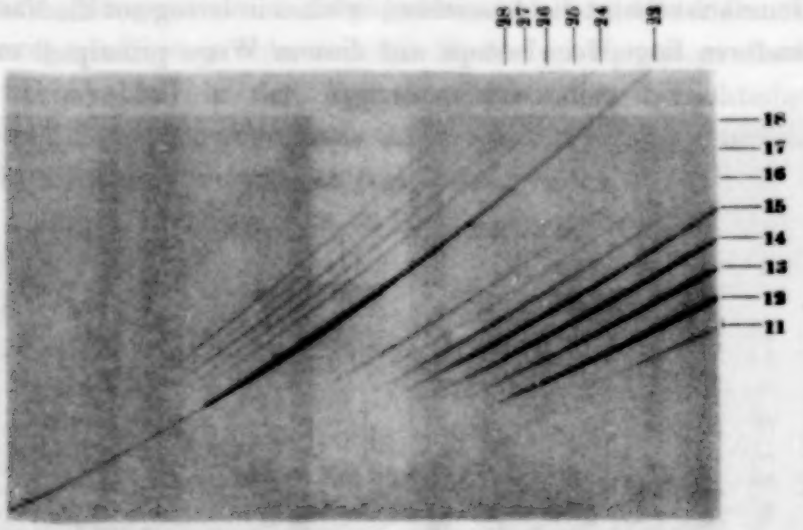


Fig. 10. Neon 22.

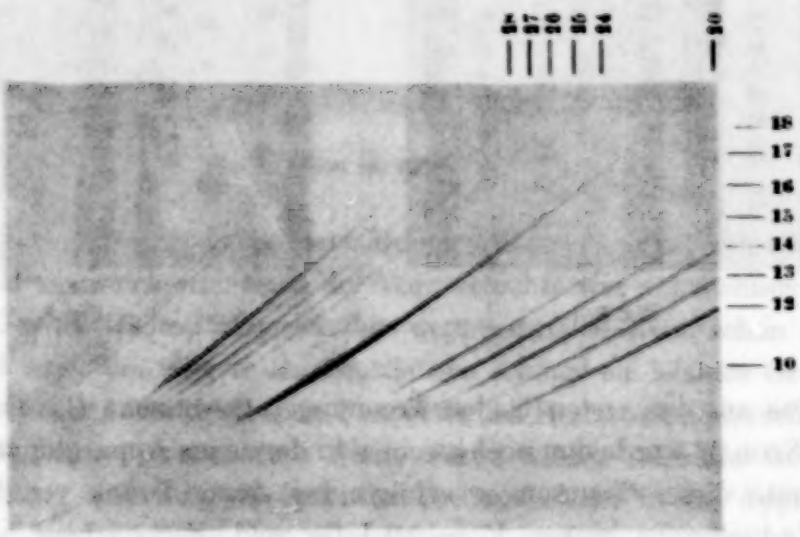


Fig. 11. Neon 20.

dieser Trennung. Fig. 8 zeigt das Spektrum des in V_1 enthaltenen Gases, Fig. 9 das des in V_2 enthaltenen. Hier ist nur an einigen stark überexponierten Linien ein schwacher Begleiter zu erkennen, dessen Lage und Breite es wahrscheinlich machen, daß er von Reflexen an den Außenflächen der Platten des Perot-Fabry herrührt und nicht vom Isotop 20.

Schließlich wurde von dem an schwerem Isotop maximal angereicherten Gas ein Massenspektrogramm aufgenommen, das in Fig. 10 reproduziert ist. Vom Neon ist hier nur das Isotop 22 zu erkennen. Die übrigen Parabeln stammen von Wasser und Kohlenwasserstoffen, welche von absichtlich zugesetztem Benzol herrühren und als Massenskale dienen sollen. Die Parabel 11 stammt von doppelt ionisiertem Neon 22. Zum Vergleich ist noch ein Spektrogramm von fast reinem Neon 20 reproduziert (Fig. 11), das durch zweimalige Trennung mit der alten Apparatur gewonnen wurde. Dementsprechend treten hier die Parabeln 20 und 10 auf.

Die Spektrogramme zeigen, daß durch diese Versuche eine praktisch vollständige Trennung der Neonisotope der Atomgewichte 20 und 22 erreicht wurde.

Herrn Prof. Dr. G. Hertz, auf dessen Anregung und unter dessen ständiger Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.

Der Bau der Apparatur wurde durch Mittel, welche die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Hertz zur Verfügung gestellt hatte, ermöglicht.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

Ein Massenspektrograph nach der Parabelmethode mit großer Linienschärfe.

Von **H. Lukanow** und **W. Schütze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933.)

Es wird eine Neukonstruktion eines Thomsonschen Massenspektrographen angegeben, bei welchem ein Metallentladungsrohr zur Erzeugung der Kanalstrahlen und ein Kanal und eine ebene Blende zur Ausblendung des Strahles verwendet werden. Das Auflösungsvermögen wird zu $^1/_{800}$ bestimmt. — Bei den Edelgasen He, Ne und Ar wird ein komplexes Ion gefunden, das ein Hydrid des betreffenden Edelgases zu sein scheint. — Es wird eine Methode zum massenspektroskopischen Nachweis des Wasserstoffisotops H^2 angegeben.

Die Massenspektroskopie nach Thomson (Parabelmethode) beruht auf der Ablenkung von Kanalstrahlen beim Durchlaufen eines Raumes, in dem gleichzeitig ein elektrisches und magnetisches Feld mit parallelen Vektoren wirksam sind. Mit den Bezeichnungen der Fig. 1 ergeben sich die bekannten Beziehungen

$$x = \frac{a \cdot l \cdot H}{\sqrt{2\,U_b}} \sqrt{\frac{e}{m}},$$

$$y = \frac{a \cdot l}{2} \frac{E}{U_b},$$

wenn m die Masse, e die Ladung und U_b die Beschleunigungsspannung der Teilchen und E und H die Beträge der elektrischen und magnetischen Feldstärken bedeuten. Man erhält nach Elimination von U_b die Gleichungen von Parabeln mit dem Parameter e/m[1]).

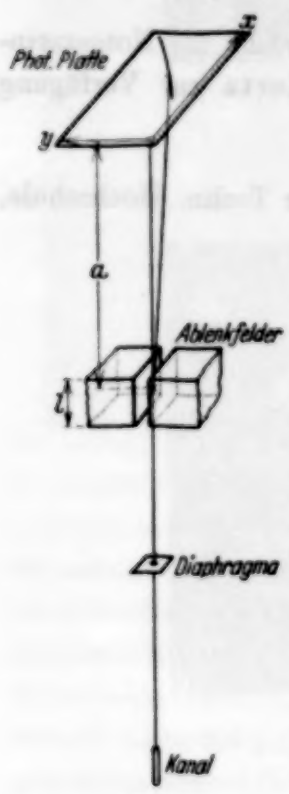


Fig. 1.
Schema der Anordnung.

Bekanntlich scheint sowohl bei der elektrischen als auch bei der magnetischen Ablenkung der abgelenkte Strahl aus der Mitte des ablenkenden Feldes zu kommen. Man kann demnach den Feldmittelpunkt als Projektionszentrum auffassen. Von diesem Zentrum aus werden die Parabeln auf der photographischen Platte entworfen. Es ist deshalb keine bestimmte Entfernung der Platte vom Ablenkfeld vorgeschrieben.

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Phys. XXII.

Um mit dieser Anordnung scharfe Linien zu erhalten, müssen bei dem konstruktiven Aufbau folgende Forderungen erfüllt werden:

1. Eine für die Ausbildung des Kanalstrahls günstige Form des Entladungsgefäßes, der Anode und der Kathode;

2. die Aufrechterhaltung des nötigen Druckunterschiedes zwischen Entladungsraum und Beobachtungsraum;

3. die Ausblendung des Kanalstrahls durch sehr enge Blenden.

Eine wesentliche Verbesserung gegenüber den ersten Anordnungen [J. J. Thomson[1])] hat Conrad[2]) erzielt. Er nahm statt eines langen Kanals zwei ebene Blenden und evakuierte den Raum zwischen den Blenden durch schnell wirkende Pumpen. Seine Anordnung hat den Nachteil, daß man sehr große Pumpen braucht und mit großen Gasmengen arbeiten muß. Dafür aber hat sie den großen Vorteil, daß man mit ihr sehr scharfe und intensive Strahlen erzeugen kann, wie seine Aufnahmen zeigen, die einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den bis dahin bekannten Aufnahmen bedeuten. Uns kam es bei der ersten Blende nicht so sehr auf ihre Kleinheit als auf den möglichst guten Abschluß des Entladungsraumes vom Beobachtungsraum an, da wir mit kleinen Pumpen auskommen wollten und auch mit sehr geringen Gasmengen noch auskommen mußten.

Wir wählten daher statt eines Diaphragmas einen Kanal zum Durchlaß für den Kanalstrahl. Da dieser Kanal kein sehr scharfes Strahlenbündel erzeugen soll, so kann er kurz sein. Das hat wieder zur Folge, daß man ihn bei gleicher durchgelassener Energie enger wählen kann als einen längeren. Sorgt man nun dafür, daß das mit hindurchströmende Gas schnell abgepumpt wird, so ist die Streuung kleiner und damit die Zahl der für die Aufnahme zur Verfügung stehenden Ionen größer als bei einem langen Kanal. Um dem Strahl nun die nötige Schärfe zu geben, verwenden wir

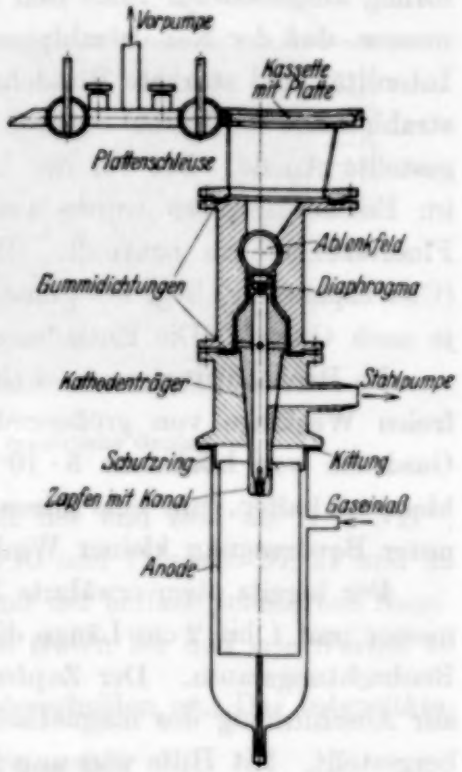


Fig. 2.
Ausführung der Apparatur
($^1/_{10}$ natürliche Größe).

[1]) J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity. London 1929.
[2]) R. Conrad, Phys. ZS. **31**, 888, 1930.

dann in etwa 20 cm Entfernung eine zweite Blende. Sie ist als ebene Blende geringen Durchmessers ausgebildet. Natürlich ist es notwendig, den ohnehin schon scharfen Kanalstrahl vor jedem Streufeld zu schützen, damit eine optische Justierung vorgenommen werden kann. Man erreicht mit dieser Anordnung mit einfachen Mitteln scharfe Strahlen bei relativ sehr großer Intensität.

Der Apparat hat folgende endgültige Form erhalten (Fig. 2). Als Entladungsrohr dient ein zylindrisches Rohr, in das die Kathode hineinragt, wie Fig. 2 zeigt. Die Anode ist als ein einseitig geschlossener Zylinder ausgebildet worden und umgibt den hervorstehenden Teil der Kathode zentrisch. Der Abstand zwischen Anode und umgebendem Glasrohr ist so eng gewählt, daß eine Gasentladung außerhalb der Anode verhindert wird. Die Kathode trägt einen Ring, der in sehr kleinem Abstand die Anode zentrisch überlappt, um Kittstelle und Glaswand vor der Entladung zu schützen.

Der Zapfen der Kathode trägt an seinem abgerundeten und trichterförmig ausgebohrten Ende den Kanal. Die Länge des Zapfens ist so bemessen, daß der Kanalstrahlpinsel beim Eintritt in den Kanal seine größte Intensität und stärkste Bündelung besitzt. Die Beobachtung des Kanalstrahlpinsels im Entladungsraum geschah durch eine aus Drahtgaze hergestellte Anode. Der für die Intensität des Strahls günstigste Gasdruck im Entladungsgefäß wurde aus der Helligkeit der Parabeln auf einem Fluoreszenzschirm beurteilt. Bei einer Entladungsspannung von 28 kV (Gleichspannung) liegt der günstigste Druck bei etwa 10^{-1} bis 10^{-2} mm Hg je nach Gasart. Die Entladungsstromstärke beträgt bis zu $5 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Im Beobachtungsraum ist ein Höchstdruck zulässig, der einer mittleren freien Weglänge von größenordnungsmäßig 1 m entspricht, d. h. einem Gasdruck von höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Der Druck ist deshalb sehr klein zu halten, um eine Streuung des Strahles, die nach Dempster[1]) unter Bevorzugung kleiner Winkel vor sich geht, zu vermeiden.

Der bereits oben erwähnte Kanal von etwa 0,008 bis 0,02 cm Durchmesser und 1 bis 2 cm Länge dient als Durchlaß des Kanalstrahls in den Beobachtungsraum. Der Zapfen der Kathode, der den Kanal trägt, ist zur Abschirmung des magnetischen Streufeldes aus starkwandigem Eisen hergestellt. Mit Hilfe von ungefetteten Konusschliffen ist der Kanal und der Zapfen der Kathode leicht auswechselbar gemacht. Dicht vor dem Ablenkfeld befindet sich als zweite Blende ein Diaphragma von 0,005 bis 0,001 cm Durchmesser.

[1]) A. J. Dempster, Phil. Mag. **3**, 115, 1927.

Das Ablenkfeld besteht aus zwei runden Eisenpolen von 3 cm Durchmesser, die, isoliert durch Glimmerringe, in einen massiven Messingzylinder eingekittet sind. Das ganze Stück wird unter Zwischenlage von Gummiringen mit dem Kathodenträger verschraubt.

Als Aufnahmevorrichtung dient eine Plattenschleuse, wie sie Andresen[1]) kürzlich beschrieben hat. Sie wird unter Zwischenlage einer Gummidichtung auf dem Träger des Ablenkfeldes verschraubt.

Als photographische Platte hat sich die auch von Conrad[2]) empfohlene Agfa-Autolithplatte außerordentlich bewährt. Die Belichtungszeiten betrugen z. B. bei Neonkanalstrahlen nur 4 bis 6 Minuten, bei einem Blendendurchmesser von 0,008 cm und optimaler Strahlintensität. Es hat sich gezeigt, daß bei so kurzen Belichtungen die Intensitätsverhältnisse von Isotopen dem Mischungsverhältnis entsprechend wiedergegeben werden.

Ergebnisse mit positiven Ionen. Die Fig. 3 zeigt eine Aufnahme von einem Rohedelgas. Es enthält im wesentlichen Helium, Neon und Argon, außerdem noch einige Prozente Stickstoff. Die Linien 14, 15, 16, 17 und 18

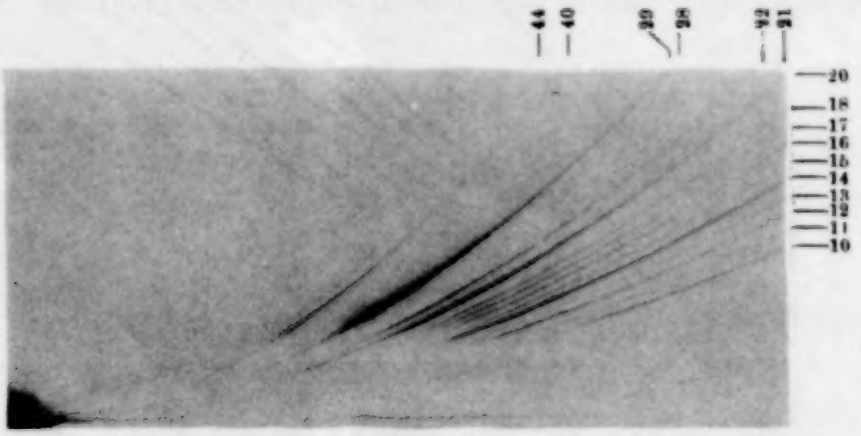


Fig. 3. Stickstoff, Neon, Argon (natürliche Größe).

rühren von diesem beigemischten Stickstoff her und sind als N^+, NH^+, NH_2^+, NH_3^+, NH_4^+ zu deuten. Die Linien 10 und 11 sowie 20, 21 und 22 sind die Linien der doppelt (10 und 11) und der einfach ionisierten Neonisotopen. Die doppelt ionisierten Teilchen treten bei den m/e-Werten 10 und 11 auf, da ja $\frac{m/2}{e}$ nicht von $\frac{m}{2e}$ zu unterscheiden ist. Das Intensitätsverhältnis zwischen den Neonisotopen ist ungefähr

$$Ne^{20} : Ne^{22} : Ne^{21} = 10 : 1 : 0{,}1.$$

[1]) E. G. Andresen. Phys. ZS. **33**, 771, 1932.
[2]) R. Conrad, l. c.

Die Linie 40 gehört zum einfach ionisierten Argon. Außerdem erzeugen Spuren von Fettdämpfen (Hahnfett) noch einige Linien, die zum Kohlenstoff und einigen seiner einfachsten Verbindungen gehören. Die Linie 12 und die schwache Linie bei 13 sind dem C^+ und CH^+ zuzuordnen. Die Linien 28 und 29 gehören zum CO^+ und COH^+, die Linie 44 zum CO_2^+.

Die Linien 14, 20, 28 und 40 sind gegenüber den anderen zum Nullpunkt des Koordinatensystems, dem sogenannten Durchstoßpunkt, verlängert. Die untere Begrenzung der Parabeln ist durch die maximale im Kathodenfall auftretende Spannungsdifferenz, also durch die maximale kinetische Energie der einfach ionisierten Teilchen gegeben. Wird das

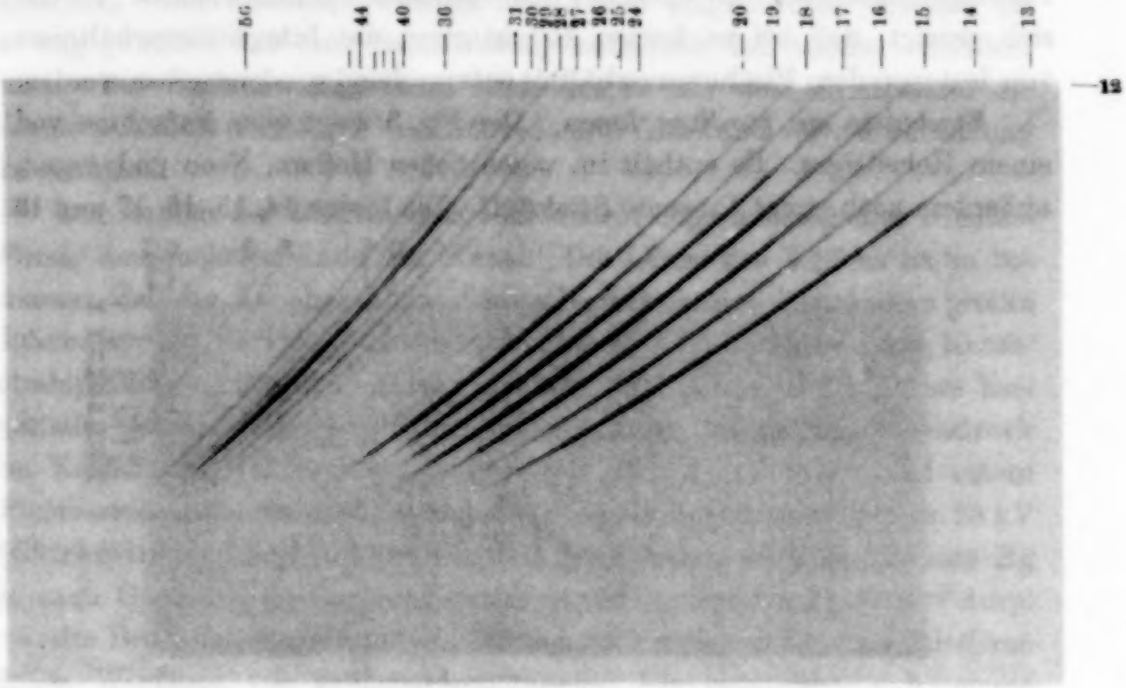


Fig. 4. Kohlenwasserstoffe (2fach vergrößert).

Teilchen doppelt ionisiert, so erhält es natürlich die doppelte kinetische Energie. Fängt es auf dem Wege zum Ablenkfeld ein Elektron ein, so wird es als einfach ionisiertes Teilchen abgelenkt, aber zum Unterschied von den anderen mit doppelter kinetischer Energie. Seine y-Koordinate ist daher nur halb so groß. Die Parabeln $20 = Ne^{20+}$ und $40 = A^{40+}$ zeigen außerdem aus ihren Verlängerungen bis auf ein Drittel der normalen y-Koordinate, daß auch dreifach positive Neon- und Argonionen im Kanalstrahl vorhanden sind. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme, die mit Kohlenwasserstoffen bei niedrigem Druck im Entladungsraum gewonnen wurde. Es zeigt sich aus den fehlenden Verlängerungen, daß die Intensität der doppelt

ionisierten Teilchen kleiner ist als bei den Drucken, bei denen maximale Strahlintensität herrscht. Es treten Linien auf, die folgende Bedeutung haben:

12	C^+	24	C_2^+
13	CH^+	25	C_2H^+
14	CH_2^+	26	$C_2H_2^+$
15	CH_3^+	27	$C_2H_3^+$
16	$O^+CH_4^+$	28	$CO^+C_2H_4^+$
17	$OH^+CH_5^+$?	29	$COH^+C_2H_6^+$
18	OH_2^+ (CH_6^+?)	30	$C_2H_5^+$
19	OH_3^+	31	$C_2H_7^+$?
20	(C_2O^{++}??)		

Außerdem treten noch einige schwache und sehr schwache Linien auf, die sich als $C_3^+ = 36$, $C_2O^+ = 40$, $CO_2^+ = 44$ und $Fe^{56+} = 56$ erweisen. Die Eisenlinie stammt von dem Material des Kathodenzapfens, der durch das heftige Ionenbombardement zerstäubt wird [siehe Bainbridge[1])].

Die Fig. 5 zeigt eine Aufnahme von durch Kathodenzerstäubung gereinigtem Helium mit durch Ionenbombardement sorgfältig ausgeheizten Elektroden.

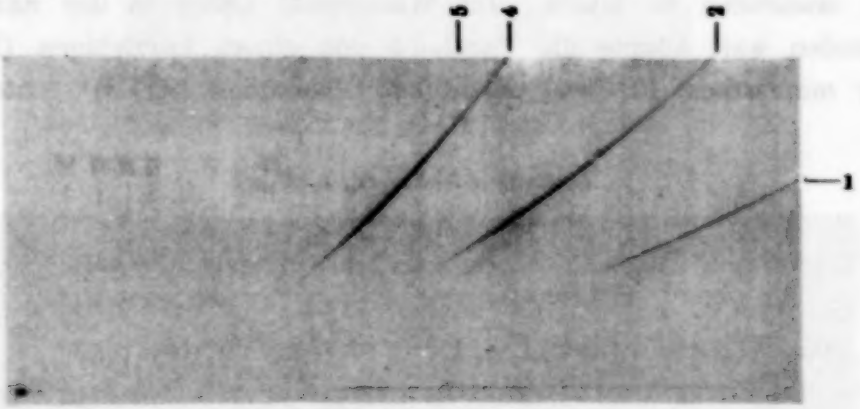


Fig. 5. Helium (natürliche Größe).

Es treten die Parabeln auf, die den m/e-Werten 1, 2, 4 und 5 zuzuordnen sind. Hierbei gehört die Parabel 1 zum Wasserstoffatom; die Parabel 2 erweist sich bei näherer Betrachtung als ein Dublett, das in Fig. 6 etwa 20mal linear vergrößert wiedergegeben ist[2]).

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 847, 1932.

[2]) Nach Abschluß unserer Arbeit erschien eine Arbeit von K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 113, 1933, in der der Autor aus diesem Dublett (die Aufspaltung ist kaum größer als unsere) eine Neubestimmung des relativen Atomgewichtes des Wasserstoffs vornimmt.

Die stärkere Komponente gehört zum Wasserstoffmolekülion und die schwächere zum doppelt ionisierten Helium. Aus der Aufspaltung des Dubletts, ebenso wie aus der Geometrie der Abbildung der Parabeln, ergibt sich ein maximales Auflösungsvermögen des Spektrographen von $\Delta m/m = {}^1/_{600}$. Die Parabel 4 gehört zum einfach ionisierten Helium, und die Parabel 5 ist bisher nicht bekannt. Sie tritt bei unseren Aufnahmen immer und nur dann auf, wenn Helium zugegen ist.

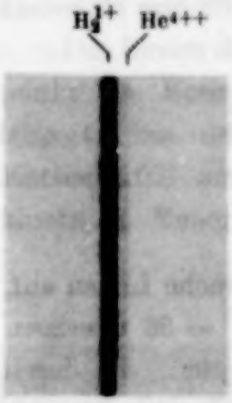


Fig. 6. Helium++-Wasserstoff (20fach vergrößert).

Es ist ein konstantes Intensitätsverhältnis zur Parabel 4, wenigstens soweit es aus der Schwärzung der Platte ersichtlich ist, zu beobachten. Das Auftreten von Wasserstoff in hochgereinigtem Helium wird verständlich, wenn man weiß, daß Wasserstoff die photographische Platte viel stärker schwärzt als die anderen Elemente. Es genügen daher schon geringste Spuren von Wasserstoff aus den Elektroden oder der Wasserhaut des Glases, um diese Linien stark erscheinen zu lassen. Da Wasserstoff sicher in der Entladung vorhanden war, könnte die Parabel 5 von einem kurzlebigen (Lebensdauer mindestens 10^{-6} sec) instabilen Molekülion $(HeH)^+$ entstanden

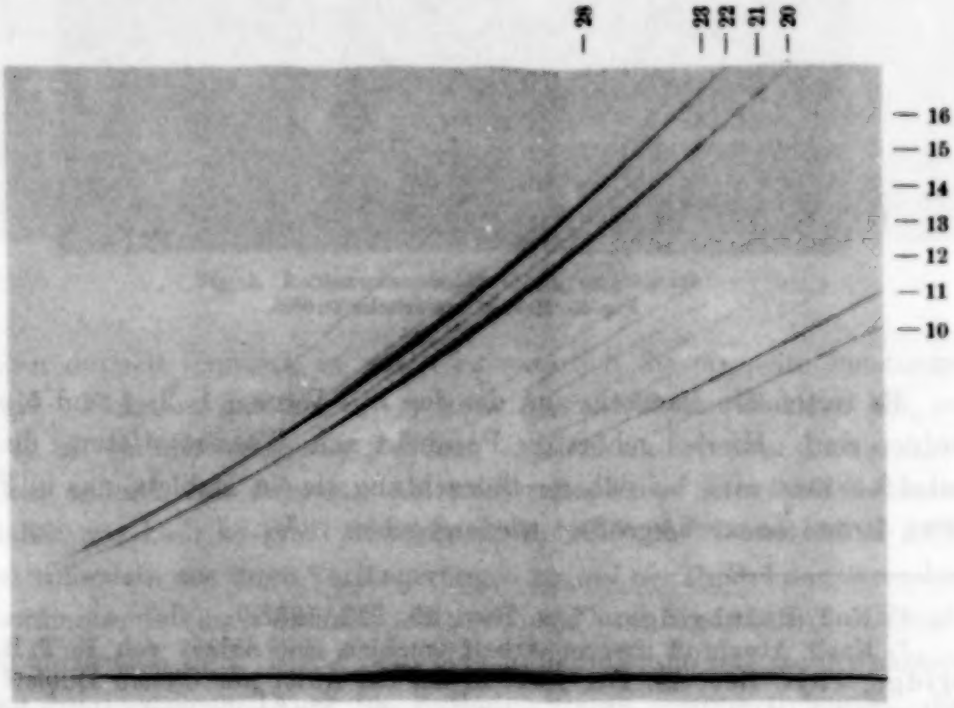


Fig. 7. Neon (2fach vergrößert).

sein[1]). Nach Untersuchungen von Kallmann und Lasareff[2]), die mit einem Hochvakuumspektrographen arbeiteten, kann ein Heliumisotop von der Masse 5 nicht in einer derartigen Menge existieren, als daß es bei unseren Aufnahmen eine so intensive Linie erzeugen könnte. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei den Edelgasen Neon und Argon beob-

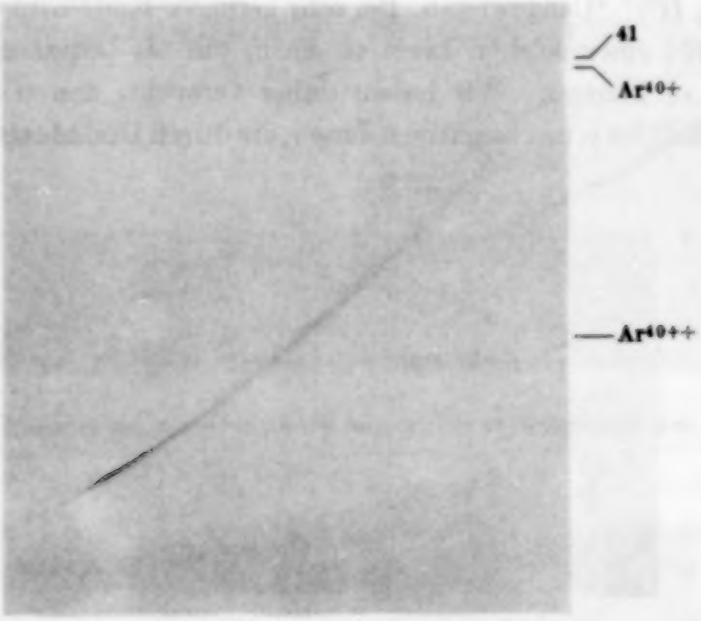


Fig. 8. Argon (2fach vergrößert).

achtet. [Es tritt bei Neon eine Parabel $m/e = 23$ [siehe G. Hertz[3])] (Fig. 7) und bei Argon eine Parabel $m/e = 41$ auf (Fig. 8).]

In keinem dieser Fälle kann jedoch vorläufig etwas Genaues über den Ursprung dieser Linien gesagt werden. Kallmann und Lasareff[4]) halten das Ion $m/e = 23$, das bei ihnen ebenso wie bei uns nur bei Anwesenheit von Neon auftritt, für ein Neonisotop. Eine Verwechslung mit dem Natrium der relativen Masse 23 ist wohl in beiden Fällen ausgeschlossen. Durch Ausmessen der Koordinaten der Parabeln 4 und 5 und Vergleich mit der genauen Masse des Heliumions wurde für die Parabel 5 das Ionengewicht zu $5{,}010 \pm 0{,}008$ gefunden. Dieses Ergebnis würde auch für die Auffassung dieser Linie, als von einem Heliumhydrid herrührend, sprechen.

---

[1]) Auch K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 103, 1933 erwähnt das Auftreten einer Linie von der Masse 5 und hält sie für das Heliumhydrid $(HeH)^+$.
[2]) H. Kallmann u. W. Lasareff, Naturwissensch. **20**, 206, 1932.
[3]) G. Hertz, ebenda **20**, 493, 1932; ZS. f. Phys. **79**, 108, 1932.
[4]) H. Kallmann u. W. Lasareff, ZS. f. Phys. **80**, 237, 1933.

Ihr genaues Molekulargewicht müßte 5,0099 sein, also innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem Resultat übereinstimmend.

Nachweis des schuereren Isotops des Wasserstoffs. Bei den positiven Ionen des Wasserstoffs liegen die Verhältnisse zum Nachweis des schwereren Isotops insofern ungünstig, als daß die Molekülionen H_2^{1+} H_3^{1+} die Ionen des schwereren Isotops völlig verdecken. Man wäre nur auf das sehr seltene Ion $(H_2^1\ H^2)^+$ [1]) angewiesen. Bei sehr geringen Konzentrationen ist aber die Intensität einer solchen Linie zu klein, um als bequemes Nachweismittel dienen zu können. Wir haben daher versucht, den schwereren Wasserstoff mit Hilfe seiner negativen Ionen, die durch Umladung aus den positiven

Fig. 9. Gewöhnlicher Wasserstoff (natürliche Größe).

Teilchen entstehen, nachzuweisen. Um die negativen Ionen, die durch Umpolen beider Ablenkfelder auf der Platte erhalten werden, leicht beobachten zu können, wurde der Druck im Beobachtungsraum erhöht, um die Intensität der umgeladenen Teilchen zu erhöhen.

Bei den negativen Ionen des Wasserstoffs (Fig. 9) sieht man, daß die dem Molekülion zuzuordnende Parabel fehlt. Auch bei Anwesenheit von Fremdgasen (untersucht wurden Beimischungen von He, Ne, Ar, O_2, N_2, Luft), sowie bei langen Belichtungen, bis 7 Stunden, tritt die Parabel nicht auf. Es bietet sich somit eine Methode, Molekülionen des leichteren Isotops des Wasserstoffs von Atomionen des schwereren Isotops zu unterscheiden.

Fig. 10 zeigt eine Aufnahme, die mit einer Wasserstoffprobe gewonnen wurde, die im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Meissner und Steiner[2]) durch Verdampfen am Tripelpunkt

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **42**, 1, 1932.

[2]) Die Herren Oberregierungsrat Dr. Meissner und Dr. Steiner waren so freundlich, uns eine ihrer Proben zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle danken.

des Wasserstoffs am schweren Isotop angereichert wurde[1]). Eine schwache Linie an der zu erwartenden Stelle bestätigt die Anreicherung.

Die Fig. 11 zeigt eine weitere Aufnahme mit dem schwereren Isotop des Wasserstoffs aus einem Gemisch, das nach dem von G. Hertz angegebenen Diffusionsverfahren hergestellt wurde[2]).

Fig. 10. Durch Verdampfen am schweren Isotop angereicherter Wasserstoff (nat. Größe).

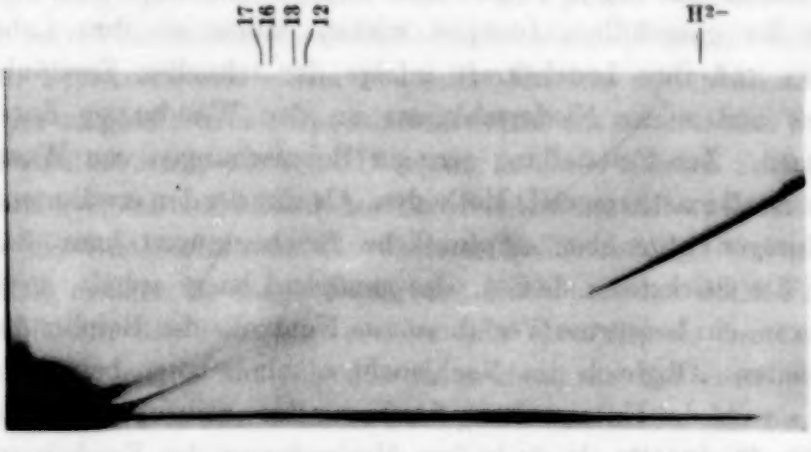


Fig. 11. Durch Diffusion angereicherter Wasserstoff (natürliche Größe).

Die Anreicherung ist in diesem Falle schon bedeutend stärker (die Belichtungszeit betrug bei der Aufnahme, die in Fig. 10 wiedergegeben ist, 5 Stunden und bei der letzteren nur 3 Stunden). Die diffusen Streifen auf den Aufnahmen mit negativen Ionen kommen durch Umladungen von Teilchen beim Passieren der Ablenkfelder oder deren Streufelder zustande. Sie sind des hohen Druckes wegen sehr intensiv sichtbar. Die Linien 12, 13, 16 und 17 sind als C^-, CH^-, O^-, OH^- zu deuten.

Berlin, Phys. Inst. der Technischen Hochschule, im Februar 1933.

[1]) W. Meissner u. K. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 601, 1932.
[2]) G. Hertz, l. c.

Das Nachleuchten des Stickstoffs als Methode zur Kontrolle der Reinheit des zur Füllung der Glühlampen verwandten Gases.

Von **J. A. Elzin** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1933.)

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß von Sauerstoff- und Wasserdampfbeimischungen auf das Nachleuchten des Stickstoffs untersucht und eine Methode zur Kontrolle der Reinheit des zur Füllung der Glühlampen verwandten Gases ausgearbeitet. Es wurde festgestellt, daß das Gas in der Hochfrequenzentladung sich allmählich von den Verunreinigungen durch Sauerstoff und Wasserdampf befreit. Im Verfolg der Untersuchung wurde ein für die Kontrolle der Reinheit des Gases passender Apparat konstruiert.

Einleitung. Es ist bekannt, daß kleine Beimischungen von Wasserdampf und Sauerstoff zu dem zur Füllung der Glühlampen verwandten Stickstoff oder Gemisch aus 86% Argon und 14% Stickstoff schädlich auf die Qualität der gasgefüllten Lampen wirken, indem sie ihre Lebensdauer verkürzen und ihre Leuchtkraft infolge der schnellen Zerstäubung des Wolframs und seines Niederschlagens an den Wandungen des Kolbens herabsetzen. Zur Feststellung geringer Beimischungen von Wasserdampf und Sauerstoff existieren viele Methoden. Als eine der den erwähnten geringen Beimischungen gegenüber empfindliche Erscheinungen kann das Nachleuchten des Stickstoffs dienen, das genügend lange anhält, so daß man hoffen kann, ein bequemes Verfahren zur Kontrolle der Reinheit des Gases auszuarbeiten. Obgleich das Nachleuchten schon lange bekannt ist, und obgleich sowohl der Untersuchung der Natur des aktiven, bei der Entladung erhaltenen Stickstoffs als auch dem Mechanismus der Erscheinung selbst eine große Anzahl von Arbeiten gewidmet ist, so ist die Erscheinung bisher doch noch nicht erklärt. Wir wollen nur auf die grundlegenden Arbeiten von Strutt [Lord Rayleigh[1])], Saha und Sur[2]), Sponer[3]), Herzberg[4]), Bonhoeffer und Kaminsky[5]), Cario und Kaplan[6]), Lewis[7]), Kneser[8])

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) 1916, 1917, 1922 und 1923.
[2]) M. N. Saha u. N. K. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1924.
[3]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
[4]) G. Herzberg, ebenda **46**, 512, 1928; **49**, 878, 1928.
[5]) K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, ZS. f. phys. Chem. **127**, 3—85, 1927.
[6]) G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929.
[7]) B. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 27, 1928; **51**, 654, 665, 1929.
[8]) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **21**, 717, 1928.

und anderen hinweisen, in denen die Autoren versuchten, eine Theorie des Nachleuchtens zu geben.

Gegenwärtig haben wir drei Theorien, von denen jedoch keine die volle Anerkennung gefunden hat. Die erste Theorie stammt von Saha und Sur. Sie erklärt das Nachleuchten auf folgende Weise. In der Erregungsentladung gehen die Stickstoffmoleküle in den metastabilen Zustand über, der genügend energisch ist, um nachher entweder spontan, oder bei einem Zusammenstoß mit einem neutralen Molekül in einen tieferen Zustand mit Ausstrahlung der charakteristischen Streifen überzugehen. Nach dieser Theorie sind somit die metastabilen Stickstoffmoleküle die aktiven Teilchen. Der Prozeß des Nachleuchtens muß nach dieser Theorie monomolekular verlaufen. Im Widerspruch mit dieser Theorie steht der Umstand, daß die Untersuchungen genau festgestellt haben, daß der das Nachleuchten hervorrufende Prozeß bimolekular verläuft. Außerdem läßt sich die lange Dauer des Nachleuchtens des Stickstoffs nur schlecht mit der möglichen Dauer des metastabilen Zustandes in Einklang bringen. Die zweite, schon von Rayleigh ausgesprochene Theorie wurde von Sponer begründet. Danach zerfallen bei der Entladung die Stickstoffmoleküle in Atome, die sich alsdann in einem Dreierstoß mit einem neutralen Molekül rekombinieren, wobei infolge der ausgeschiedenen Dissoziationswärme ein metastabiles Stickstoffmolekül gebildet wird, das beim Übergang in einen tieferen Zustand Licht ausstrahlt. Folglich sind nach dieser Theorie nicht die metastabilen Moleküle, sondern die Stickstoffatome die aktiven Teilchen. Die Seltenheit der Dreierstöße erklärt die lange Dauer des Nachleuchtens befriedigend; die Bimolekularität des Prozesses erweist sich ebenfalls als bestätigt. Die Theorie stößt jedoch auf folgende Entgegnungen: Bei einer konstanten Zahl der aktiven Teilchen, d. h. der Stickstoffatome müßte eine Beimischung neutraler Teilchen zu einer Verstärkung der Intensität des Nachleuchtens führen; Bonhoeffer und Kaminsky haben jedoch gezeigt, daß das in Wirklichkeit nicht beobachtet wird. Das von Kneser[1]) festgestellte positive Resultat ist wenig überzeugend, da die Erhöhung der Intensität bei seinem Versuch durch die plötzliche Komprimierung des nachleuchtenden Gases erklärt werden kann, wie das auch Knipp und Scheuermann[2]) beobachteten. Außerdem fanden Cario und Kaplan[3]) experimentell eine nichtleuchtende Modifikation des Stickstoffs, was auch schon früher Willey[4])

[1]) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **21**, 717, 1928.
[2]) C. Knipp u. L. Scheuermann, Phil. Mag. **52**, 484, 1929.
[3]) G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929.
[4]) E. J. B. Willey, Nature **119**, 924, 1927.

bemerkt hatte, und stellten die Vernichtung des Nachleuchtens durch Erhitzen fest. Diese Umstände, sowie die Untersuchung der Größe der Dissoziationsarbeit des Stickstoffs führten sie zu einer neuen Erklärung der Erscheinung des Nachleuchtens, nach der die Stickstoffatome die aktiven Teilchen sind, jedoch die metastabilen Moleküle gleichfalls eine wesentliche Rolle spielen. Diese dritte Theorie ist somit eine kombinierte. Cario und Kaplan nehmen an, daß die Stickstoffmoleküle bei der Entladung in Atome zerfallen, welche die aktive Modifikation des Stickstoffs bilden, das Nachleuchten erfolge jedoch in einem komplizierten Prozeß, und zwar bilden sich in einem Dreierstoß zweier Atome mit einem neutralen Molekül metastabile Moleküle, die jedoch für die Ausstrahlung der beobachteten Streifen nicht energisch genug sind. Im Prozeß der Rekombination bilden sich auch metastabile Atome, welche in Zusammenstößen zweiter Art mit metastabilen Molekülen diesen einen Teil der Energie abgeben und somit genügend energische metastabile Moleküle hervorrufen. Diese Theorie erklärt jedoch absolut nicht, wie bei der Rekombination metastabile Atome entstehen können. Somit kann diese Theorie gegenwärtig nicht als zuverlässig begründet angesehen werden, da sie die einen Schwierigkeiten durch Anhäufung anderer zu beseitigen denkt. Die bei unserer Arbeit verfolgten speziellen Ziele gestatteten uns nicht, uns mit der Untersuchung der noch ungelösten Schwierigkeiten zu beschäftigen.

Die Mehrzahl der Untersuchungen des Nachleuchtens wurde bei verhältnismäßig sehr niedrigem Druck ausgeführt; wir kennen nur die Arbeit von Pirani und Lax[1]), die ungefähr unter den gleichen Druckverhältnissen ausgeführt wurde wie unsere. Daher werden wir unsere Resultate mit denjenigen von Pirani und Lax[1]) vergleichen. Als Resultat der zahlreichen Untersuchungen des Nachleuchtens wurde festgestellt, daß vollständig reiner Stickstoff kein Nachleuchten gibt. Zur Beobachtung des Nachleuchtens ist nach Pirani und Lax eine ganz geringe Menge von Verunreinigungen (von der Ordnung 10^{-5}%) erforderlich, während Verunreinigungen in einer Menge von 0,01% diese Erscheinung vollständig vernichten.

Die Reinigung des Gases. Der für das Experiment bestimmte Stickstoff wurde aus der Bombe genommen und einer Reinigung unterzogen. Die Reinigung erfolgte nach verschiedenen Methoden, die sich voneinander durch die Methode der Entfernung der Sauerstoffbeimischung unterschieden. Das erste Verfahren bestand in der Anwendung der Methode von Kautzky und Thiele[2]), d. h. in einer Durchleitung des Stickstoffs unter Druck durch

[1]) M. Pirani u. E. Lax, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **2**, 203, 1922.
[2]) H. Kautzky u. H. Thiele, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 342, 1926.

eine poröse Scheidewand in eine hohe Kolonne einer alkalischen Hydrosulfitlösung. Danach ging das Gas durch lange Röhren mit $CaCl_2$, KOH, P_2O_5 und mit aktivierter Kohle, die aus Kokosnuß hergestellt und im Hochvakuum bei einer Temperatur von 450 bis 500° C abgeglüht war. Von dem Eintritt in die Apparatur, die zur Herstellung bestimmter Gemische diente, ging das Gas durch eine Spirale mit aktivierter Kohle, die in flüssige Luft getaucht werden konnte. Die geringe Beimischung von Argon, die auf diese Weise nicht zu entfernen war, hatte, wie unsere Versuche gezeigt haben, keinerlei Bedeutung.

Ein anderes Reinigungsverfahren des Stickstoffs von Sauerstoff bestand in einer Durchleitung des Stickstoffs über bis auf 300 bis 350° C erhitztes schwammiges Kupfer, das nach einer Methode von D. S. Troschensky hergestellt war.

Zum Schluß unserer Arbeit wurde von uns noch ein drittes Reinigungsverfahren des Stickstoffs versucht, das von A. L. Helfgot angegeben war. Der Bombenstickstoff wurde durch eine Röhre geleitet, die mit einem Gemisch aus rotem Phosphor und reinem Sand vollgestopft war und bis auf 330° C mittels eines elektrischen Stromes erhitzt wurde. Um die sich bildenden Phosphorverbindungen aufzufangen, wurde das Gas danach durch eine Bromwasserstoffsäurelösung geleitet. Die Reinheit des durch das Reinigungssystem gegangenen Stickstoffs wurde mit Hilfe von feuchtem weißen Phosphor geprüft. Auf diese Weise konnte man die Anwesenheit von 0,001% Sauerstoff feststellen, was experimentell bestätigt wurde.

Alle beschriebenen Reinigungsmethoden des Stickstoffs erwiesen sich bei der angegebenen Prüfung als vollkommen befriedigend. Im ferneren Verlauf kontrollierten wir die Reinheit des Gases durch das Nachleuchten, wobei das nach der ersten Methode gereinigte Gas in den ausgeglühten Kolben kein Nachleuchten gab, während die nach der zweiten und dritten Methode gereinigten Gase unter gleichen Bedingungen nachleuchteten. Hieraus muß man folgern, daß der durch die Hydrosulfitnatronlösung in kleinen Bläschen durchdringende Stickstoff viel vollständiger von Sauerstoff gereinigt wird.

Die Versuchsapparatur. Die Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Das Gas aus der Bombe trat nach der Reinigung entweder in die Kolben *C* und *B* oder unmittelbar in das Gefäß *A*, in dem die Hochfrequenzentladung hervorgerufen wurde. Die Kolben *C* und *B* dienten zur Herstellung von Gemischen, die einen bestimmten Prozentsatz Verunreinigung durch Wasserdampf oder Sauerstoff oder beide zusammen enthielten. Auf diese Weise hatten wir die

Möglichkeit, gleichzeitig zwei verschiedene Gemische herzustellen und hierdurch die Untersuchung zu beschleunigen, da wir, um von der Homogenität des Gemisches besser überzeugt sein zu können, gezwungen waren, die vorbereiteten Gemische unter einem etwas größeren als atmosphärischen Druck nicht weniger als 20 Stunden aufzubewahren. (Die vorbereitete Mischung wurde in den Kolben bis zum nächsten Tage belassen; Fig. 1.)

Bei der Zusammenstellung der Gemische verwandten wir zuerst Wasserdampf, der frei von Sauerstoff war, und entwässerten Sauerstoff, später einfach Luft.

Zur Erregung der Hochfrequenzladung diente ein Teslascher Apparat. Die Spannung wurde mit Hilfe äußerer Elektroden, die auf die zylindrischen

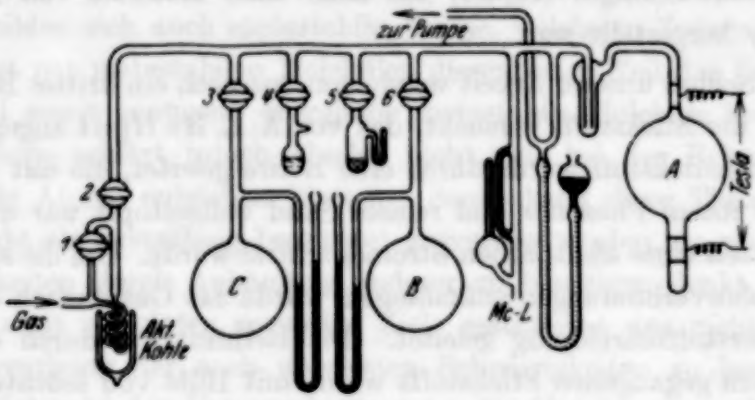


Fig. 1.

Teile des Gefäßes C mit einem Inhalt von etwa 3 Liter aufgelegt wurden, aufgetragen. Der Teslasche Apparat war so reguliert, daß er in der Luft zwischen Kugelelektroden, die mit kleinen konischen Spitzen versehen waren ($d = 6$ cm) einen mächtigen Funken auf die Entfernung von 12 cm gab. Die Spannung der Entladung wurde nicht gemessen, war jedoch von der Ordnung von 100000 Volt.

Vorläufige Versuche. Vorläufige Versuche wurden mit reinem Stickstoff (der nach der ersten Methode gereinigt war) bei Drucken von 0,5, 10, 50, 75, 100, 150, 180, 200, 225 und 250 Tor[1]) ausgeführt. Diese Versuche zeigten, daß bei niedrigem Druck (bis 10 Tor) das Leuchten, das in dem Kolben nach Ausschaltung der angelegten Spannung bestehen bleibt, noch während der erregenden Entladung selbst eintritt, so daß man, indem man auf die durch das Gefäß gehende Entladung sah, mit Bestimmtheit sagen konnte, ob ein Nachleuchten stattfinden würde oder nicht.

[1]) 1 Tor (T) = 1 mm Quecksilbersäule.

Das Nachleuchten war hell und hatte die Gestalt eines weißlichen, den ganzen Kolben erfüllenden Nebels. Immerhin war eine Beobachtung bei Tageslicht unmöglich, und es mußte daher der Raum verdunkelt werden. Das Nachleuchten erfolgte sowohl bei Erregung der Entladung durch den Teslaschen Apparat, als auch mit Hilfe eines nach dem Dreipunktschen angeordneten Röhrengenerators mit zwei parallel eingeschalteten Röhren von je 150 Watt vom Typus G. J. 13. Bei hohen Drucken konnte die Entladung nur mit Hilfe des Teslaschen Apparates erreicht werden; die Entladung selbst erfolgt in Gestalt heller, mehr oder weniger dicker Fäden, die zwischen den Elektroden sowohl längs der Kolbenwände als auch innerhalb des Kolbens verliefen, indem sie etwas wie ein orangefarbiges, geflochtenes Netz bildeten, das bei den Elektroden dichter war. Das nach Ausschaltung der aufgelegten Spannung verbleibende Leuchten war während der Entladung selbst nicht zu sehen; es ist viel weniger hell als bei niedrigen Drucken. Daher wurde das Gefäß *C* (Fig. 1) der größeren Zuverlässigkeit der Beobachtung wegen in einem innen geschwärzten Kasten mit einem kleinen Fensterchen untergebracht, und außerdem wurde der Raum selbst verdunkelt. Das Auge wurde im Laufe einiger Minuten auf die Dunkelheit eingestellt. Bei Drucken von mehr als 250 Tor war das Leuchten so schwach, daß wir beschlossen, die Versuche bei einem Druck von 200 Tor auszuführen, bei dem einerseits das Nachleuchten genügend deutlich ist, um keinen Zweifel an seinem Vorhandensein hervorzurufen, und andererseits der Druck genügend stark ist, damit die Empfindlichkeit der gesuchten Methode zur Kontrolle der Reinheit des Gases groß sei.

Der Einfluß der Form des Gefäßes auf die Helligkeit des Nachleuchtens. Zur Aufklärung des Einflusses der Form des Gefäßes auf die Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens war parallel zum Kolben *A* (Fig. 1) noch eine lange und breite zylindrische Röhre ($d = 10$ cm) angeschmolzen, die gestattete, sowohl von der Seite als auch vom Boden aus zu beobachten. Der Versuch wurde bei einem Stickstoffdruck von 130 Tor ausgeführt, und zeigte, daß das Nachleuchten in der Kugel unter gleichen Bedingungen des Gasdruckes und der Erregung der Entladung intensiver und dauernder ist: in der Kugel erreichte die Dauer 23 Sekunden, während sie im Zylinder 12 Sekunden nicht überstieg.

Im weiteren Verlauf wurden die Versuche mit verschiedenen Kolben und Röhren verschiedenen Durchmessers wiederholt, und zwar bei verschiedenen Drucken mit einem Gemisch von 86% Argon und 14% Stickstoff; die erhaltenen Resultate können auf Stickstoff übertragen werden, da unsere Untersuchungen zeigten, daß die Anwesenheit von Argon immer zu

einer Vergrößerung der Helligkeit und der Dauer des Nachleuchtens führt, mit Ausnahme der Fälle, wo sehr wenig Argon vorhanden ist und es dann keinerlei merklichen Einfluß ausübt. Diese Versuche zeigten folgendes: Wenn das Gas rein ist und das Nachleuchten nach Erregung der Hochfrequenzentladung auf einmal das ganze Gefäß erfüllt, so ist es am hellsten in einer Kugel und in engen Röhren ($d = \sim 1$ cm), in zylindrischen Röhren dagegen (mit einem Durchmesser von etwa 2,5 bis 3 cm beginnend) sowohl in bezug auf die Helligkeit als auf die Dauer wesentlich geringer. In engen Röhren ist es von kürzerer Dauer als in der Kugel. Wenn das Gas jedoch verunreinigt ist, so tritt das Nachleuchten in engen zylindrischen Röhren früher (d. h. nach einer geringeren Anzahl Erregungen) ein und ist intensiver und dauernder als in der Kugel. (Die Dauer jeder Erregung war 5 Sekunden, die Unterbrechung nach jeder Erregung dauerte nicht mehr als 1 Sekunde.) Das kann man dadurch erklären, daß das Gas in der engen zylindrischen Röhre infolge der größeren Dichte des Entladungsstromes und schneller verlaufender Diffusion schneller gereinigt wird als in der Kugel. Diese Erklärung stimmt mit einer ganzen Reihe anderer Beobachtungen überein, die bestätigten, daß sowohl Stickstoff als auch das oben erwähnte Gemisch von Argon und Stickstoff in der Hochfrequenzentladung allmählich von Sauerstoff- und Wasserdampfbeimischungen befreit werden.

Der Einfluß des Zustandes der Wände des Entladungsgefäßes. In den bei 450° C sorgfältig ausgeglühten Kolben C (Fig. 1) wurde Stickstoff bis zu 50 Tor eingelassen, wobei vorher die Falle für die Quecksilberdämpfe während einer Stunde in ein Gefäß mit flüssiger Luft getaucht wurde. Das Gas war nach der ersten der oben beschriebenen Methoden gereinigt. Nach einer kurzen Entladungserregung mit dem Teslaschen Apparat wurde keinerlei Nachleuchten beobachtet. Danach wurde das Gefäß mit flüssiger Luft von der Quecksilberfalle entfernt. Nach einer ebenso kurzfristigen Entladung trat sogleich das Nachleuchten in Gestalt eines weißlichen, das ganze Gefäß anfüllenden Nebels ein und hielt 5 Sekunden an. Danach wurde der Druck durch Zufügen von reinem Gas bis auf 72 Tor gesteigert. Das Nachleuchten wurde sogleich beobachtet und dauerte 9 Sekunden. Der Druck im Kolben wurde durch Beifügung reinen Gases nacheinander auf 90, 120, 150 und 200 Tor erhöht, das Nachleuchten trat sogleich ein, wobei es bei 90 bis 120 Tor am intensivsten und längsten (bis zu 18 Sekunden) erschien, während es bei 200 Tor bedeutend schwächer und kürzer war. Eine weitere Erhöhung des Druckes war in Anbetracht der Unmöglichkeit, mit dem zu unserer Verfügung stehenden Teslaschen Apparat eine Entladung durch das Gas zu treiben, zwecklos.

Den Umstand, daß ein Nachleuchten im Kolben ursprünglich nicht zu beobachten war und erst auftrat, nachdem das Gefäß mit flüssiger Luft von der Quecksilberfalle entfernt worden war, sind wir geneigt, dadurch zu erklären, daß mit der Entfernung der flüssigen Luft eine geringe Menge Wasserdampf, die vielleicht von den Absorbenzien nicht beseitigt und durch die flüssige Luft, die die Spirale mit aktiver Kohle kühlte, infolge des schnellen Durchströmens des Stickstoffs nicht ausgefroren war, frei geworden und in den Kolben gedrungen war; hier schlug sich der Wasserdampf als vergiftende Schicht an der Glaswand nieder und verhinderte die schädliche Rekombination auf der Wand, so daß die Desaktivierung nur im Innern der Gasmasse erfolgen konnte. Aus dieser Erklärung schlossen wir, daß das reine, mit flüssiger Luft ausgefrorene Gas in dem nicht ausgeglühten Kolben ein Nachleuchten geben muß. Dieser Schluß fand im Versuch seine Bestätigung: In einem nicht ausgeglühten Kolben ergab das nach der ersten Methode gereinigte und mit flüssiger Luft (die auch die Spirale mit aktiver Kohle und die Quecksilberfalle umgab) ausgefrorene Gas sogleich nach einer kurzen Entladung (5 Sekunden) ein Nachleuchten. Der Gasdruck betrug 100 Tor, und das Nachleuchten dauerte etwa eine Minute an. Im späteren Verlauf unserer Untersuchungen mußten wir jedoch diese Erklärung fallen lassen, weil wir zweimal ein Nachleuchten in einem gut ausgeglühten Kolben mit vollständig reinem Gas, jedoch erst nach mehreren in kurzen Zeitintervallen (1 Sekunde) aufeinanderfolgenden Entladungen erhielten. Offenbar muß man anerkennen, daß reiner Stickstoff in einem ausgeglühten Kolben kein Nachleuchten ergeben darf; nach einer Anzahl von Entladungen verändert sich der Zustand der Wände, und die Desaktivierung erfolgt hauptsächlich innerhalb der Gasmasse, und das Nachleuchten wird bemerkbar. Die Untersuchung des Auftretens des Nachleuchtens des Stickstoffs, der verschiedene Prozentsätze einer Beimischung von Wasserdampf oder Sauerstoff in einem ausgeglühten und nichtausgeglühten Kolben enthielt, überzeugte uns davon, daß in einem ausgeglühten Kolben bei dem gleichen Prozentgehalt einer Beimischung das Nachleuchten früher, d. h. nach einer geringeren Anzahl von Entladungserregungen mit dem Teslaschen Apparat eintritt. Somit muß in einem nichtausgeglühten Kolben die Kontrollmethode empfindlicher sein.

Der Einfluß des Wasserdampfes und Sauerstoffs. Da das in dem Kolben auftretende Nachleuchten, sogar das intensivste, so schwach war, daß man es nicht photometrieren, sondern nur visuell beobachten konnte, was die Messungen der Dauer und der Intensität unzuverlässig machte, so richteten

wir unser Hauptaugenmerk auf die Dauer der Erregung, die für die Beobachtung des Nachleuchtens erforderlich war.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Beimischungen von sauerstofffreiem Wasserdampf und wasserdampffreiem Sauerstoff, sowie mit Beimischungen von dem einen und dem anderen und schließlich mit Beimischung von Luft ausgeführt, die einfach nicht bis zum Kleben des Quecksilbers im Mac Leodschen Manometer ausgepumpt, sondern unter einem derartigen Druck belassen wurde, daß sie die gewünschte Beimischung zum Stickstoff enthielt. Die Resultate aller dieser Versuche überzeugten uns davon, daß Wasserdampf und Sauerstoff fast gleichermaßen auf das Nachleuchten wirken. Im Gegensatz zu den Mitteilungen von Pirani und Lax[1]) beobachteten wir ein Nachleuchten auch im Falle von Beimischungen, welche die in den Untersuchungen von Pirani und Lax festgestellten Grenzen (0,006 bis 0,008%) überstiegen. Bei genügend langer Dauer der Erregung konnten wir das Nachleuchten bei 0,01, 0,02, 0,03 und sogar 0,04% beobachten. Bei so starken Beimischungen (beginnend von 0,02%) war das Nachleuchten äußerst kurzfristig (Teile einer Sekunde), während es bei geringen Beimischungen von 3 bis 18 Sekunden andauerte. Der Umstand, daß auch stark verunreinigter Stickstoff nach einer großen Anzahl von Entladungserregungen ein Nachleuchten ergab, veranlaßte uns, die Annahme auszusprechen, daß der Stickstoff sich bei der Entladung allmählich von dem Sauerstoff und Wasserdampf befreit. Bei Verunreinigungen des Stickstoffs, die 0,04% überstiegen, gelang es uns nicht, ein Nachleuchten zu beobachten, wie lange wir auch Entladungen hindurchsenden mochten. Das kann man damit erklären, daß die Kolbenwände nach langen Entladungen sich mit Ladungen bedeckten, die negativ auf das Nachleuchten wirkten. Daß die Kolbenwände sich nach langen Entladungen wirklich mit Ladungen bedeckten, zeigten die von uns in diesen Fällen beobachteten sekundären Entladungen, die bei Abwesenheit des Nachleuchtens erfolgten. Diese sekundären Entladungen hatten im wesentlichen das gleiche Aussehen wie die Erregungsentladung selbst, jedoch gingen die Fäden der Entladung nicht durch die Kugel des Kolbens, sondern wichen nur wenig von den äußeren Elektroden in das Innere des Kolbens ab und verlöschten schnell. Analoge Erscheinungen beobachteten wir in Geislerschen Röhren bei einem Stickstoffdruck von 10 Tor. Nach Ausschaltung der Spannung flammte die Röhre mehrmals in demselben rosa Licht auf, wie auch während der Entladung selbst. Ähnliche Beobachtungen teilen Braddick[2]) und

[1]) l. c.
[2]) H. J. J. Braddick, Nature **126**, 725, 1930.

Deodhar[1]) mit. Auf die Befreiung des Stickstoffs von geringen Beimischungen von Wasserdampf und Sauerstoff in der Hochfrequenzentladung weisen auch andere Erscheinungen hin, auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Es gelang uns nicht, ein Nachleuchten der Luft bei hohem Druck zu erhalten, während es bei einem Druck von der Ordnung von 0,5 Tor sich leicht beobachten ließ.

Reiner Stickstoff ergab in einem nichtausgeglühten Kolben immer sogleich ein Nachleuchten, d. h. nach kurzer Entladungserregung, und „Kapricen", wie Pirani und Lax melden, kamen niemals vor. Wir stellten ziemlich rasch die annähernde Erregungszahl fest, die bei dem gegebenen Prozentsatz der Beimischung erforderlich war, um ein Nachleuchten zu beobachten.

Bei sofort nachleuchtendem Stickstoff erfüllte das Nachleuchten die ganze Kugel des Kolbens und war in dem zylindrischen Teil des Gefäßes schwächer. Wenn das Gas jedoch mit 0,005% und mehr verunreinigt war, erschien das Nachleuchten nach anhaltender Erregung zuerst in dem linken zylindrischen Teil des Gefäßes hinter der linken Elektrode (Hochspannungselektrode) fast ganz am Ende und ging allmählich nach Maßgabe der Wiederholung der Erregungen in die Kugel über, war jedoch im zylindrischen Teil immerhin intensiver. Das wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Gas durch die Entladung gereinigt wird, da im zylindrischen Teil die Dichte der Entladung größer ist und die Diffusion zur Wand schneller verläuft.

Das Nachleuchten des Gemisches von Argon und Stickstoff. Bei diesen Untersuchungen benutzten wir Argon aus der Bombe und reinigten es, indem wir es durch die für die Reinigung des Stickstoffs bestimmte Apparatur durchleiteten. Auf solchem Wege befreiten wir uns natürlich nicht von Stickstoff, aber durch andere Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich in der Bombe Argon mit einer Beimischung von 3,1% Stickstoff befand, was wir bei Zusammenstellung der Gemische berücksichtigten. Zuerst wurde ein Gemisch aus 5% Argon und 95% Stickstoff untersucht, das keinerlei Veränderungen der mit dem Auge bemerkbaren Intensität und Dauer des Nachleuchtens gab. Die Untersuchung wurde bei einem Druck des Gemisches von 150 Tor ausgeführt. Ein Gemisch von 50% Argon und 50% Stickstoff gab jedoch schon eine gewisse Steigerung der Intensität

[1]) D. B. Deodhar, Nature **127**, 485, 1931.

und Dauer des Nachleuchtens. Ein Gemisch von 86% Argon und 14% Stickstoff zeigte bereits eine vollkommen mit dem Auge merkbare Steigerung der Intensität und Dauer des Nachleuchtens; außerdem verlief infolge der Anwesenheit der großen Menge Argon die Entladung leichter, und war die Möglichkeit gegeben, den Gasdruck innerhalb des Gefäßes C zu erhöhen. Der Druck wurde allmählich bis auf 660 Tor erhöht, wo das Durchgehen der Entladung schwierig zu werden begann. Intensität und Dauer des Nachleuchtens nahmen bis ungefähr 400 mm zu und danach allmählich ab. Dieser Versuch wurde nach 2 Stunden bei 660 Tor wiederholt, wobei die Entladung sogleich begann, jedoch schwer aufrechtzuerhalten war, das Nachleuchten dagegen nicht sogleich begann, sondern erst nach einer lang dauernden Entladung und dabei sehr blaß und kurzfristig war.

Die Untersuchung des Einflusses der Wasserdampf- und Sauerstoffbeimischungen auf das Nachleuchten des Gemisches aus 86% Argon und 14% Stickstoff wurde bei einem allgemeinen Gasdruck von 200 Tor ausgeführt und ergab dieselben Resultate wie für Stickstoff, d. h. Verunreinigungen von der Ordnung von 0,002% sind die Grenze, bei welcher das Nachleuchten noch sogleich nach Ausschalten der Spannung beobachtbar ist. Größere Verunreinigungen erfordern wiederholte Entladungserregungen, bevor das Nachleuchten wahrgenommen werden kann.

Untersuchung des Nachleuchtens in Glühlampen. Die Untersuchung des Einflusses der Beimischungen auf das Nachleuchten des Stickstoffs und des Gemisches von 86% Argon und 14% Stickstoff wurde auch an Glühlampen ausgeführt; dabei diente der Wolframfaden als innere Elektrode, wobei trotz des Gasdruckes von 600 Tor die Entladung sowohl im Stickstoff als im Gemisch von Argon und Stickstoff leicht erfolgte. Die Entladungserregung wurde mit demselben Teslaschen Apparat ausgeführt. Die Lampen wurden vor der Füllung mit Gas im Ofen bei 450° C ausgeglüht, da sie unter den Betriebsbedingungen der gleichen Wärmebehandlung unterzogen werden. Diese Untersuchungen zeigten, daß im Falle reinen Gases (Verunreinigungen von der Ordnung 0,001%) sogleich nach dem Ausschalten der Spannung ein grelles Nachleuchten in Gestalt eines weißlichen, den ganzen Kolben der Lampe füllenden Nebels eintritt, das im Falle des Gemisches aus Argon und Stickstoff leuchtender und anhaltender ist. Im Falle einer Verunreinigung mit Wasserdampf oder Sauerstoff muß die Erregungsentladung wiederholt werden, wobei die Zahl der Erregungen von dem prozentualen Gehalt der Verunreinigungen abhängt. Die Empfindlichkeit dieser Methode zur Kontrolle der Reinheit des Gases ist in den Lampen geringer als in dem Kolben mit äußeren Elektroden, weil die Lampen vorher

ausgeglüht wurden. Das Nachleuchten wird auch in dem Falle beobachtet, daß die Verunreinigung 0,01% übersteigt. Bei Untersuchungen des Nachleuchtens des Gases in den Lampen fanden wir eine neue Bestätigung dessen, daß bei der Entladung eine Reinigung des Stickstoffs von Sauerstoff und Wasserdampf erfolgt. Diese Bestätigung wurde unter folgenden Umständen gefunden.

Das Gas wurde durch das Reinigungssystem geleitet, und seine Reinheit wurde mit Hilfe einer Beobachtung der Veränderung der Farbe des Wolframglühfadens kontrolliert. An die 150 Watt-Lampe wurde eine Spannung von 30 bis 40 Volt angelegt, so daß der Faden ein kaum merkbares rötliches Glühen zeigte. Nach Ausschalten der Spannung bedeckt der Faden sich mit einem braunen Anflug. Bei Wiederholung des Versuches wurde der Faden schwarz. Das zeugte davon, daß das Gas unrein war. Die Verunreinigung wurde auf etwa 0,004% geschätzt. Wir stellten ein Gemisch aus dem bezeichneten Gas und Luft her, wobei so viel Luft hinzugefügt wurde, daß die Verunreinigung 0,002% betrug und der Prozentsatz der Gesamtverunreinigung 0,006% erreichte. Nach einer lang anhaltenden Entladung (acht Erregungen) beobachteten wir in einer 500 Watt-Lampe ein Nachleuchten. Danach wurde auf den Glühfaden eine unternormale Spannung aufgelegt, doch wurde nach Wiederausschalten derselben keinerlei Veränderung der Farbe des Fadens bemerkt. Das gleiche wurde auch an einer 150 Watt-Lampe beobachtet. Als wir die von uns ausgearbeitete Methode zur Kontrolle der Reinheit des Gases bereits in der Fabrik anwandten, erkannten wir die Möglichkeit, die Methode des Nachleuchtens mit der Methode des Schwarzwerdens der Haken zu vergleichen, wobei hier abermals die Reinigung des Stickstoffs und des Argongemisches von Sauerstoff und Wasserdampf eine Bestätigung fand. Es wurde das auf folgende Art festgestellt. Es wurden Partien von je fünf Lampen hergestellt, von denen drei auf den Brennrahmen und zwei zur Untersuchung nach der Methode des Nachleuchtens gingen. Wenn die ersten drei Lampen eine Schwärzung der Haken ergaben, so gaben die restlichen zwei Lampen ein Nachleuchten erst nach einer anhaltenden Entladung. Wenn diese Lampen alsdann auf den Brennrahmen gebracht wurden, so zeigten sie nach einer Brenndauer von 5 Minuten kein Schwarzwerden der Haken. Alle diese Versuche überzeugen uns davon, daß der Stickstoff sich in der Hochfrequenzentladung von geringen Sauerstoff- und Wasserdampfbeimischungen befreit.

Nebenuntersuchungen. Bei dieser Gelegenheit wollen wir auch feststellen, ob sich nicht vielleicht bei der Entladung oder bei den nachfolgenden Prozessen, die das Nachleuchten geben, irgendwelche stabile chemische

Verbindungen bilden. Zu diesem Zweck wurde an das Gefäß ein kleines Kölbchen mit Hähnen angeschmolzen, in welches ungefähr 15 cm^3 Diphenylamin eingegossen wurden. Die Luft wurde aus dem Kölbchen entfernt, und nach einer sehr langwierigen Entladung in dem den Entladungskolben bis zu einem Druck von 200 Tor füllenden Stickstoff wurde das ganze Gas durch das Diphenylamin geleitet. Nach unseren Berechnungen hätte das Diphenylamin die Färbung merklich verändern und hierdurch die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen mit Sauerstoff (NO_2, NHO_3) in Mengen von der Ordnung $1 \cdot 10^{-5}$ mg aufzeigen müssen. Es wurde aber keinerlei Färbung festgestellt. Danach wurde das Kölbchen abgeschmolzen und eine Analyse des Diphenylamins mit Hilfe von Nitron ausgeführt, welch letzteres gleichfalls keinerlei Spuren von Salpetersäure zeigte.

Ergebnisse. Indem wir unsere Untersuchungen zusammenfassen, können wir sagen, daß reiner Stickstoff in einem ausgeglühten Kolben kein Nachleuchten gibt, dagegen in einem nichtausgeglühten Kolben ein solches Nachleuchten zeigt. Das Nachleuchten im Stickstoff und in einem Gemisch von Argon und Stickstoff (86% Ar + 14% N_2) bei einem Druck von 200 Tor wird bei Verunreinigungen mit Sauerstoff und Wasserdampf bis zu 0,04% (im nichtausgeglühten Kolben) beobachtet, erfordert jedoch Erregungen verschiedener Dauer, da das Gas bei der Entladung allmählich von den Beimischungen befreit wird. Es kann folgende annähernde Skale in den Grenzen von 0,001 bis 0,01% Beimischung gegeben werden. Bei Verunreinigungen des Gases von der Ordnung 0,001% ist das Nachleuchten in dem nichtausgeglühten Kolben bei einem Gasdruck von 200 Tor bei Erregungen der Entladung mittels des Teslaschen Apparates im Laufe von 5 Sekunden sogleich nach Ausschalten der Spannung zu sehen. Bei Verunreinigungen von der Ordnung 0,002 bis 0,003% tritt das Nachleuchten unter sonst gleichen Bedingungen nach drei bis vier Erregungen derselben Dauer ein; bei Verunreinigungen von der Ordnung 0,005% nach sechs bis acht Erregungen; bei Verunreinigungen von der Ordnung 0,008% nach 10 bis 14 Erregungen; bei Verunreinigungen von der Ordnung 0,01% nach 15 bis 20 Erregungen.

Was eine Skale für die fertige Produktion anbetrifft, so ist die Empfindlichkeit der Methode, da die Glühlampen im Laufe der Betriebsprozesse ausgeglüht werden, etwas geringer, d. h. das Nachleuchten tritt bei den entsprechenden Verunreinigungen nach einer geringeren Erregungszahl ein (etwa $1^1/_2$mal weniger als im nichtgeglühten Gefäß).

Wir geben keine Skale für höhere Prozentsätze der Verunreinigung, weil das für unsere Zwecke kein Interesse bot.

Die oben beschriebene Untersuchung des Nachleuchtens des Stickstoffs gab die Möglichkeit, einen einfachen Apparat zu konstruieren, mit dessen Hilfe man die Reinheit des Gases, welches zur Füllung der Glühlampen verwandt wurde, schnell und mit genügender Genauigkeit kontrollieren konnte. Der Apparat besteht aus einem Kolben mit einem Hahn und einem Teslaschen Apparat, mit dem mit Hilfe von äußeren auf den Kolben aufgelegten Elektroden bei 200 Tor Gasdruck eine Hochfrequenzentladung hervorgerufen wird. Der Apparat ist in einem innen geschwärzten Kasten montiert, in dem ein mit schwarzem Tuch verhängtes Beobachtungsfenster angebracht ist, damit die Untersuchung in einem nicht verdunkelten Raum ausgeführt werden kann.

Herrn Prof. W. J. Romanow spreche ich meinen verbindlichsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und Hinweise aus.

Moskau, Staatliches Elektrotechnisches Institut.

Über Sprödigkeit, Plastizität und die Gleitelemente des α-Eisens.

Von **F. Sauerwald** und **H.-G. Sossinka** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1933.)

Bereiche der Sprödigkeit und Plastizität bei tiefen Temperaturen. Gleitung (Zwillingsbildung) auf {112}-Ebenen bei tiefen Temperaturen. Translation auf {123}-Ebenen.

Die Einkristalle, an denen die unter 1 und 2 beschriebenen Versuche vorgenommen wurden, waren aus Kruppschem Weicheisen SWW oder WW, letzteres mit der Ausgangsanalyse: C = 0,03%, Si = 0,03%, Mn = 0,07%, P = 0,01%, S = 0,01% hergestellt. Dem 3 bis 4 mm starken Blech wurden Streifen von 20×200 mm² entnommen, die Kanten auf 0,1 mm parallel gehobelt und diese Streifen im nassen H_2-Strom bei 950° 48 Stunden entkohlt. Nach einer gerade für die vorliegende Korngröße geeigneten Reckung wurde 72 Stunden bei 882° rekristallisiert und die feinkörnige Oberflächenschicht mit einer Mischung von Salpeter- und Salzsäure fortgeätzt. Einige in den Tabellen mit aufgeführten Versuchsergebnisse an älteren Kristallen aus SWW-Eisen sind dort näher bezeichnet (Kr). Die unter 3 beschriebenen Versuche wurden mit Elektrolyteisen von Heraeus ausgeführt, das mit Ausnahme einer kürzeren Vorglühung im Wasserstoffstrom genau so wie Weicheisen behandelt wurde.

1. Sprödigkeit und Plastizität bei tiefen Temperaturen. Gelegentlich unserer Untersuchung über Sprödigkeit und Plastizität[1]) hatten wir zunächst festgestellt, daß die früher von Mügge[2]) für Raumtemperatur in

---

[1]) F. Sauerwald u. H. Wieland, ZS. f. Metallkde. **17**, 358, 392, 1925; F. Sauerwald u. G. Elsner, ZS. f. Phys. **44**, 36, 1927; F. Sauerwald u. K. A. Pohle, ebenda **56**, 576, 1929; F. Sauerwald, B. Schmidt u. H. Dienenthal, ebenda **61**, 153, 1930; F. Sauerwald, B. Schmidt u. G. Krämer, ebenda **67**, 179, 1931; F. Sauerwald, Lehrb. d. Metallk. S. 113, 140, 335, 418. Berlin, Julius Springer, 1929.

[2]) O. Mügge, N. Jahrb. d. Mineralogie 1899, II, S. 63.

einem „weichen Eisen", das allerdings hier anormal spröde war, bereits angegebene Spaltung nach der Würfelfläche bei tiefen Temperaturen regelmäßig auftritt. Wir unterschieden Temperaturbereiche, in denen Spaltung und Korngrenzenbruch auftrat, und Bereiche, in denen wesentlich plastische Verformung erfolgte. Die Versuche über die Erstreckung dieser Temperaturbereiche wurden zunächst fortgesetzt. Die Zerreißversuche wurden wie früher mit Krämer beschrieben, ausgeführt. Alle Ergebnisse einschließlich der früheren sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt. Neuerdings wurde festgestellt, daß in einem gewissen Temperaturbereich sowohl Spaltbrüche als auch starke plastische Verformung bis zur Ausbildung von Fließschneiden auftreten können. Dieser Bereich ergibt sich für SWW-Material zu —98 bis —118°, bei WW-Eisen wurde noch starke Verformung bei —136° festgestellt.

Tabelle 1. Verformungsbrüche.

Kristall Nr.	Temperatur ° C	Zerreißfestigkeit kg/mm²	Material
1′	—113	29,9	SWW
2′	—106	25,9	SWW
3′	— 99	25,8	WW
4′	— 98	29,9	WW
5′	— 97	30,1	WW
6′	— 90	25,4	SWW Kr
7′	—136	37,5	WW

Tabelle 2. Spaltbrüche.

Kristall Nr.	Art der Orientierangs-bestimmung	Temperatur ° C	Zerreiß-festigkeit kg/mm²	Material	Bemerkungen
1	röntgenometr.	—185	30,6	SWW Kr	—
2	„	—183	27,3	WW	—
3	„	—181	26,5	SWW Kr	größerer eingesprengter Kristallit beteiligt
4	goniometrisch	—173	27,5	WW	—
5	„	—154	29,7	SWW Kr	$^2/_3$ der Bruchfläche Korngrenzenbruch
6	„	—148	27,8	„	—
7	„	—146	31,8	„	$^1/_2$ der Bruchfläche Korngrenzenbruch
8	„	—141	32,6	„	—
9	„	—123	29,8	„	$^1/_2$ der Bruchfläche Korngrenzenbruch
10	„	—102	25,0	„	zwei kleinere Kristallite an Spaltfläche beteiligt
11	„	— 98	26,9	„	—

Das Auftreten zweier Brucharten in ein und demselben Temperaturbereich müßte naturgemäß zunächst mit der Orientierung der Kristalle zusammenhängen. Orientierungen der untersuchten Kristalle zur Zugrichtung sind in Fig. 1 eingetragen. Die Spaltbrüche sind durch eine durchgezogene Linie mit Nummer, die Fließschneiden durch eine gestrichelte Linie mit Nummer gekennzeichnet. Die Orientierungen sind mit Lauediagramm nach dem Verfahren von B. Schmidt[1]), oder bei Spaltbruch zum Teil durch goniometrische Vermessungen der {100}-Ebenen und der darin bei Gleitung sichtbar werdenden [011]-Richtung (s. unten) gewonnen worden. Wie man sieht, verteilen sich Spaltbrüche und Brüche nach Verformungen ziemlich gleichmäßig über alle Orientierungen. Die Spaltfestigkeit hängt nach unseren Ergebnissen wenig von der Temperatur ab, die Fließgrenze dürfte jedenfalls eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit haben. Die Kurven, die beide Größen in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, können sich überschneiden. Für diejenigen Kristalle, die weit im Temperaturbereich des Spaltbruches oder des Fließens darin liegen, ist der fehlende Einfluß der Orientierung nicht verwunderlich. Hier können sich Spaltfestigkeit und Fließgrenze so stark voneinander unterscheiden, daß ein Einfluß der Orientierung nicht zum Ausdruck kommt. Aber auch für die Orientierungen der Kristalle des relativ engen kritischen Temperaturbereiches, bei denen einige sogar praktisch gleiche Temperatur aufwiesen, war ebenfalls kein erkennbarer Zusammenhang zwischen Spalt- und Verformungsbruch und Orientierung vorhanden.

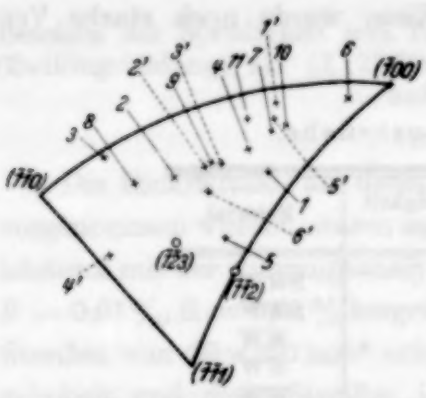


Fig. 1. Lage der Zugrichtung der bei tiefer Temperatur untersuchten Kristalle.

Es dürften also jedenfalls Nebenumstände eine ebenso starke Rolle wie die Orientierung spielen. Es ist hier zu denken an Oberflächenfehler der Kristalle, Kerbwirkungen, eingesprengte kleine Kristallite, die den Spaltbruch sehr begünstigen. Auch eine geringe Biegebeanspruchung bei der Ausführung des Zugversuches würde ähnlich wirken. Vor allen Dingen kann aber eine verschiedene Menge der Beimengungen das Verhältnis von Spaltfestigkeit und Fließgrenze verschieben und damit den Einfluß der Orientierung überdecken. Unterstützt würden diese Einflüsse, wenn bei einer

[1]) B. Schmidt, ZS. f. Phys. **58**, 577, 1929.

ziemlich scharf definierten Temperatur, so wie dies bei polykristallinem Material gefunden wurde, das Formänderungsvermögen sich sprunghaft ändert, so daß die Überschneidung von Spaltfestigkeit und Schubfestigkeit ebenfalls sprunghaft stattfindet und diese beiden Größen praktisch überhaupt immer sehr verschiedene Werte haben.

Bemerkenswert ist noch, daß die Zerreißfestigkeit der Einkristalle von Raumtemperatur bis zur Temperatur von etwa -110^0 von etwa 16 bis 20 kg/mm² auf etwa 25 bis 30 kg/mm² zunimmt, sich also, abgesehen von den geringeren Absolutwerten der Festigkeit, ähnlich verhält wie das polykristalline Material.

2. *Die Gleitung auf* $\{1\,1\,2\}$*-Ebenen bei tiefen Temperaturen.* Auf der Oberfläche der bei tiefen Temperaturen, und zwar in jedem Falle der spröde gebrochenen Kristalle sieht man verschiedene Systeme gerader Linien (Fig. 2).

Fig. 2. Deformation bei -185^0, Kristall Nr. 1, Tabelle 2, × 4,5.

Fig. 3. Deformation bei -136^0, Kristall Nr. 7′, Tabelle 1, × 710.

An einer Reihe von Kristallen wurde die Orientierung der Ebenen bestimmt, die durch die an benachbarten Seitenflächen befindlichen Geraden zu legen sind. Da man an den Kanten die Zugehörigkeit je zweier Geraden zu einer Ebene nicht erkennen konnte, wurden sämtliche Ebenen bestimmt, und untersucht, welche Ebenen einfach indizierbar waren, und gleichzeitig die bekannte Gleitrichtung [1 1 1] enthielten. Als Beispiel ist in den Tabellen 3 und 4 bei zwei Kristallen eine Übersicht über die auftretenden Kombinationen gegeben. Die auf einer Fläche befindlichen Geraden einer Schaar sind mit römischen, die auf der senkrecht dazu stehenden Nachbarfläche hervortretenden mit deutschen Zahlen gekennzeichnet. Man sieht, daß nur

die eine Art von Kombinationen geringe Abweichungen von einer einfach indizierten Ebene gibt, die eine {112}-Fläche darstellt. Alle anderen Ebenen weisen größere Winkel zu einfach indizierten Flächen auf. Damit ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß in den Kristallen eine Gleitung auf {112}-Flächen eintritt, wie übrigens bereits vorläufig[1]) mitgeteilt worden ist, und wie dies von Fahrenhorst und Schmid[2]) bestätigt worden ist. Untersucht wurden in der genannten Weise fünf Kristalle[3]). Der Fehler der Lagenbestimmung beläuft sich im ungünstigsten Falle auf 2°. Das Ergebnis wurde dadurch bestätigt, daß auf Würfelspaltflächen die Schnitte mit den {112}-Gleitflächen als [011]- und [012]-Gerade erscheinen.

Über den Charakter der beobachteten Gleiterscheinungen läßt sich aus dem Bilde derselben wenig erschließen. Bei stärkerer Vergrößerung (Fig. 3) sieht man, daß die Linien (Pfeil *a*) im allgemeinen Kanäle darstellen[4]). Aus der mikroskopischen Beobachtung (Objektivverstellung von der scharfen Einstellung auf Rand bis zur Einstellung auf den Grund der Spalten) läßt sich ihre Tiefe zu 8 μ abschätzen. Auch mit einer Nadel

Tabelle 3. Fe-Einkristall 1.
Breitseite: Vier Gleitspurrichtungen (I, II, III, IV).
Spaltebene: Zwei Gleitspurrichtungen (1, 2).

Kombination der Geraden	Abweichung von der {111}-Zone	Abweichung von {112}	Anderweitige Lagen
1 mit I	15°	17°	auf [011]-Zone, 10° von {111} und 25° von {011} entfernt
2 „ I	3	1*	—
1 „ II	0	2*	—
2 „ II	55	22	auf [011]-Zone, 13° von {001} und 22° von {112} entfernt
1 „ III	1	0,5*	—
2 „ III	62	18°	auf [011]-Zone, 17° von {001} und 18° von {112} entfernt
1 „ IV	24	20	auf [011]-Zone, 1° von {111} entfernt
2 „ IV	2	0,5*	—

* Die praktische Übereinstimmung mit der {112}-Fläche ist durch ein Sternchen hervorgehoben.

[1]) H.-G. Sossinka, B. Schmidt u. F. Sauerwald, Metallwirtschaft **10**, 788, 1931.

[2]) W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **78**, 383, 1932.

[3]) *Alle* Versuchsresultate sind in der Dissertation von H.-G. Sossinka, Breslau mitgeteilt.

[4]) Die große Anzahl nicht mit Buchstaben bezeichneter Linien auf dem Bilde sind Schleifrisse, die für die Beurteilung der Erscheinung bei Pfeil *b* absichtlich belassen wurden.

Tabelle 4. Fe-Einkristall „X_2".

Breitseite: Zwei Gleitspurrichtungen (I, II).
Spaltebene: Zwei Gleitspurrichtungen (1, 2).
Schmalseite: Zwei Gleitspurrichtungen (3, 4).

Kombination der Geraden	Abweichung von der [111]-Zone	Abweichung von {112}	Anderweitige Lagen
1 mit I	8°	6°	auf [011]-Zone, 13° von {111} und 7° von {112} entfernt
2 „ I	0,5	0,5*	—
1 „ II	3,5	3*	—
2 „ II	30	16	auf [011]-Zone, 20° von {001} und 17° von {112}
3 „ I	3	9	3° von {123}
4 „ I	2	2*	—
3 „ II	6	25	8° von {011} und 2° neben [001]-Zone
4 „ II	2	2*	—

* Die praktische Übereinstimmung mit der {112}-Fläche ist durch ein Sternchen hervorgehoben.

kann man die Vertiefung fühlen. Nur in einem Falle, und zwar nur an dem Kristall 7′, der auch Fließschneidenbildung aufwies, konnte man ein Liniensystem als Band bzw. Stufe erkennen (Fig. 3, Pfeil *b*), wie solches bei Zwillingsbildung vorkommt. Hieraus und aus der Tatsache, daß die Linienzüge ganz geradlinig verlaufen, ergibt sich also, daß es sich wahrscheinlich ganz bevorzugt um Zwillingsbildung handelt. Die Spalten stellen dann Einrisse an den Absonderungsflächen dar und die Zwillingsbildung bei tiefer Temperatur ist also dieselbe wie bei Raumtemperatur (Mügge).

3. Translation auf {123}*-Ebenen.* Die Elemente der Translation sollten zunächst bei Raumtemperatur, durch direkte Beobachtung der Gleitlinien, wie sie auch schon von Taylor und Elam[1]) versucht worden war, festgelegt werden. Es zeigte sich, daß man bei Druckbeanspruchung[2]) an polierten Einkristallflächen Gleitlinien am ehesten erhält. Die Einkristalle waren rechtwinklige Prismen von etwa $8 \cdot 12 \cdot 17$ mm³, auf deren zwei Schmalseiten bis zu möglichst geringen Verformungen von nur einigen

[1]) G. J. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 337, 1926.

[2]) Die Lage der Druckrichtung zum Kristall ist in den vier untersuchten Fällen durch folgende Winkel gegeben:

R_1:	gegen {001}	37°,	gegen {011}	28°
R_2:	„ „	35°,	„ „	12°
R_3:	„ „	25°,	„ „	24°
R_4:	„ „	23°,	„ „	32°

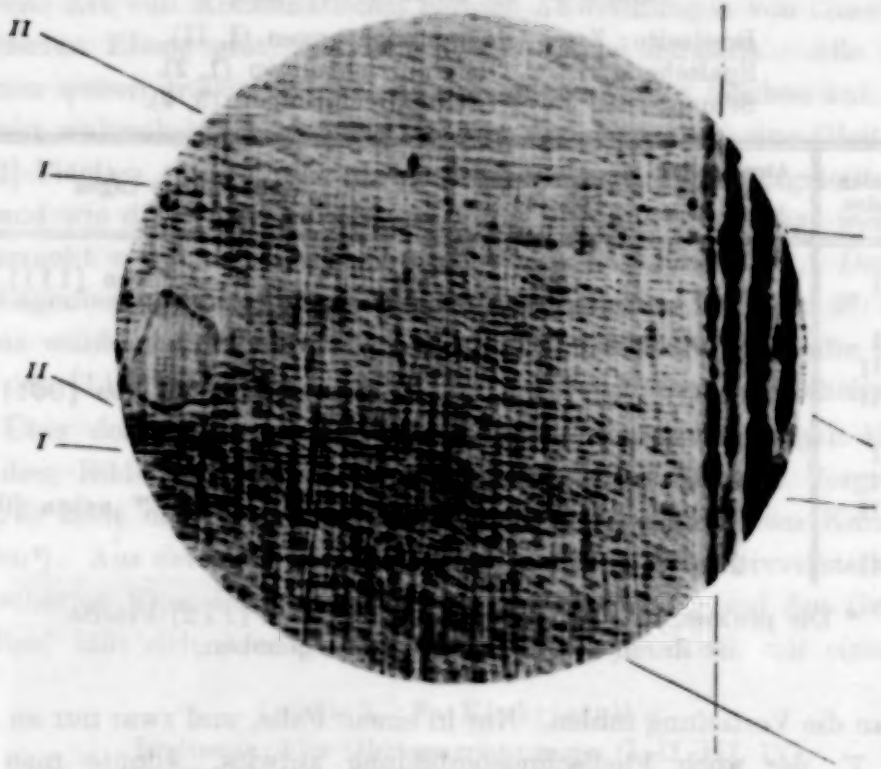


Fig. 4. Gleitlinien Kristall R_1, Breitseite, × 50.

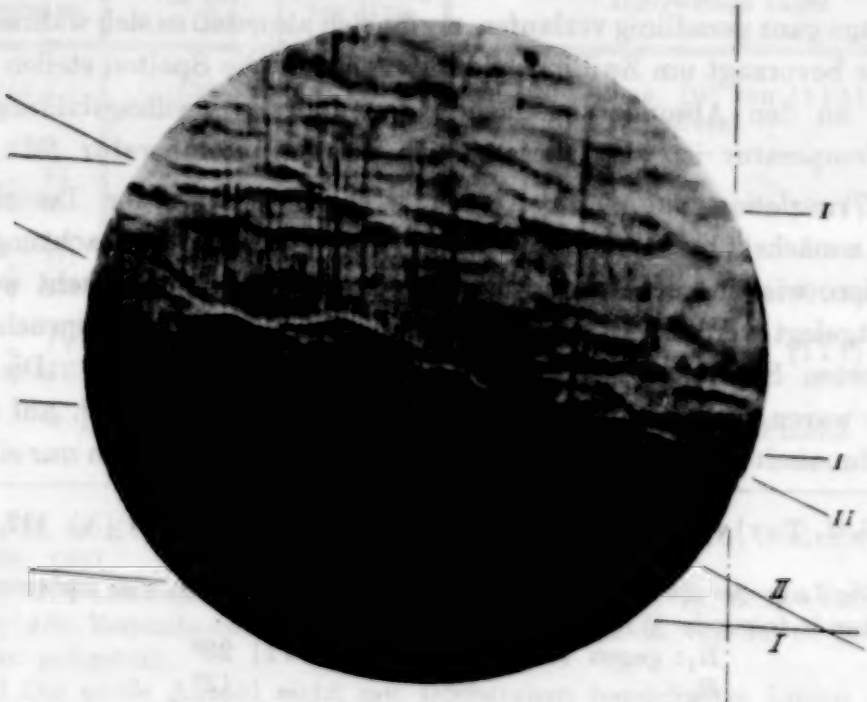


Fig. 5. Gleitlinien Kristall R_1, Breitseite, × 840.

Prozent der Druck ausgeübt wurde. Fig. 4 und 5 zeigt die Erscheinung bei schwächerer und stärkerer Vergrößerung. Es tritt selten nur ein System auf. Meistens bilden sich mehrere Systeme aus, und zwar in der Weise, daß nur kurze Stücke eines Systems ununterbrochen funktionieren. Wenn man nur bei schwacher Vergrößerung beobachtet, gerät man leicht in den Fehler, die mittlere Richtung der kurzen aneinanderliegenden Stücke als Spur einer Gleitfläche anzusehen. Man muß sich deshalb bei starker Vergrößerung erst vergegenwärtigen, ob bzw. welche Stufen verschiedener Gleitflächen vorliegen. Bei starker Vergrößerung kann man auch ohne Schwierigkeit Reste von Schleifkratzern von Gleitlinien unterscheiden. Man kann dann die schwache Vergrößerung zweckmäßig heranziehen, um die Richtung der Stufen infolge des größeren Gesichtsfeldes und der deshalb vorliegenden Möglichkeit eine größere Anzahl von Stufen auf einmal zu beobachten, genauer zu bestimmen. Unabhängig voneinander ausgeführte Messungen an verschiedenen Abzügen eines Bildes der Gleitlinien ergaben einen größten Fehler dieser Winkelablesungen von 2°.

Die Auswertung erfolgte nach demselben Prinzip, nach dem die Lage der {112}-Flächen bestimmt war. Es sind in den Tabellen 5 und 6 Rechenergebnisse mitgeteilt, im ganzen sind vier Kristalle untersucht. Die größten Fehler betragen bei dieser Bestimmung für das Endresultat 4 bis 5°. In Fig. 6 sind für den Kristall R_1 die Ergebnisse der Rechnung auch in stereographischer Projektion mitgeteilt. Auf der einen Fläche sind zwei Gleitebenenscharen sichtbar, auf der anderen drei. Zufällig stehen die beiden Flächen, an denen die Gleitlinien beobachtet wurden, genau rechtwinklig aufeinander. Deshalb liegen die Richtungen der Gleitlinien auf dem Großkreis in der Fläche der Projektion und auf dem senkrecht dazu stehenden, der Druckrichtung parallelen Großkreis. Die Flächenpole der sechs Flächen, die sich aus der Kombination von je zwei Gleitspuren ergeben, sind in der Projektion mit $a - f$ bezeichnet. Man sieht, daß nur die Kombinationen a und b eine einfach indizierte Fläche repräsentieren, und zwar handelt es

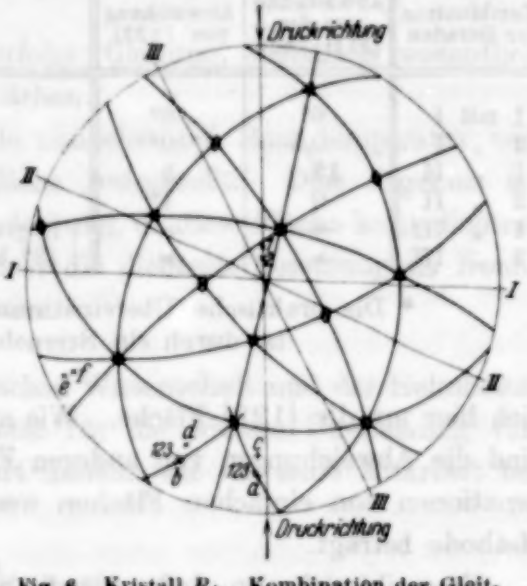


Fig. 6. Kristall R_1. Kombination der Gleitspurrichtungen 1 und 2 sowie I, II, III zu den Gleitflächen a und b {123}.

Tabelle 5. Fe-Einkristall „R_3".
Breitseite: Zwei Gleitspurrichtungen (I, II).
Schmalseite: Zwei Gleitspurrichtungen (1, 2).

Kombination der Geraden	Abweichung von der [111]-Zone	Abweichung von {123}	Anderweitige Lagen
1 mit I	1°	1,5*	—
2 „ I	40	23	8° entfernt von [001]-Zone, 20° von {011}
1 „ II	27	14	auf [011]-Zone, 12° entfernt von {111}
2 „ II	1	0*	—

* Die praktische Übereinstimmung mit der {123}-Fläche ist durch ein Sternchen hervorgehoben.

Tabelle 6. Fe-Einkristall „R_1".
Breitseite: Drei Gleitspurrichtungen (I, II, III).
Schmalseite: Zwei Gleitspurrichtungen (1, 2).

Kombination der Geraden	Abweichung von der [111]-Zone	Abweichung von {123}	Anderweitige Lagen
1 mit I	6°	6°	—
2 „ I	0,5	0*	
1 „ II	12	5	—
2 „ II	0	1*	
1 „ III	→	→	liegen zwischen den Zonen [001] und [011],
2 „ III	→	→	13° bzw. 16° von {001} entfernt

* Die praktische Übereinstimmung mit der {123}-Fläche ist durch ein Sternchen hervorgehoben.

sich hier um die {123}-Fläche. Wie auch die Tabelle zahlenmäßig zeigt, sind die Abweichungen von anderen Flächen und die der anderen Kombinationen von einfachen Flächen wesentlich größer als der Fehler der Methode beträgt.

Es ergibt sich also, daß vorläufig nur die {123}-Fläche als Gleitfläche beim Eisen angesprochen werden kann. Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß die in letzter Zeit noch angegebenen Gleitflächen {110} und {112}[1]) immer symmetrisch benachbart sind von je zwei {123}-Flächen. Es ist also denkbar, daß, wenn zwei {123}-Translationen in *sehr* kleinen Stufen erfolgen, das Erscheinen obiger Gleitflächen vorgetäuscht werden kann. Die {123}-Fläche hat umgekehrt die anderen genannten Flächen nicht in symmetrischer Lage um sich liegen.

Dies Resultat stimmt mit dem von W. Fahrenhorst und E. Schmidt auf anderem Wege gewonnenen überein. Im Gegensatz zu der Auswertung der

[1]) Z. B. H. Gough, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 498, 1928.

{112}-Flächen gibt bei der Bestimmung der Translationsfläche nicht immer die Hälfte der Kombinationen das Endergebnis. Dies kommt offenbar daher, daß die Spur einer Gleitfläche nicht immer auf beiden Seiten des Kristalls hervortritt. Vielleicht ist auch vereinzelt eine in den Stufen scheinbar auftretende Richtung zu Unrecht als Gleitlinie angesprochen worden.

Zusammenfassung.

1. Der Bereich spröden Bruches nach der Würfelfläche einschließlich eines Bereiches von Korngrenzenbruch erstreckt sich bei Einkristallen nach den jetzigen Versuchen von tieferen Temperaturen bis — 98°, der des Verformungsbruches von höheren Temperaturen bis — 136°, so daß sich beide Bereiche überdecken. In dem Bereich der Überdeckung dürfte der Ausfall des Bruches, abgesehen von der Orientierung, noch stark durch Beimengungen und weitere Nebenumstände des Gefüges und der Spannungsverteilung bestimmt sein.

2. Bei tiefen Temperaturen erfolgt Gleitung, jedenfalls wesentlich als einfache Schiebung, auf {112}-Flächen.

3. Als Translationsfläche wurde zunächst bei Raumtemperatur und Druckbeanspruchung die {123}-Fläche festgestellt. Dies Ergebnis ist deshalb von größerer allgemeiner Bedeutung, da diese Fläche keine dichtest besetzte ist, und man also nicht mehr die dichteste Besetzung als Kennzeichen für Gleitflächen ansehen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft danken wir verbindlichst für die weitere Überlassung von Apparaten. Herrn Dr. B. Schmidt danken wir für seine Mitarbeit bei einer Reihe von Fragen.

Breslau, Technische Hochschule.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5- und Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Von **Hans Betz** in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1933.)

Es wird die Durchschlagsfestigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke äußerst dünner Ta_2O_5- und Al_2O_3-Schichten gemessen. Die Untersuchungen erstrecken sich auf a) eine Schicht, b) zwei übereinanderliegende Schichten. Als Elektroden werden außer dem Ventilmetall polierte Stäbe aus Cu, Al, Zn, Mg, W und Ta mit bestimmter Belastung verwendet. Es ergibt sich, daß bei Tantaloxyd- und Aluminiumoxydschichten teils mit geringfügiger Nullpunktsabweichung Proportionalität, teils ein geradliniger Zusammenhang mit starker Nullpunktsabweichung zwischen Durchschlagsfestigkeit und Schichtdicke besteht. — Untersuchungen über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagsspannung ergeben beträchtliche Unterschiede bei den einzelnen Metallen, die aber nicht auf eine Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Elektrodenmaterial, sondern auf verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Elektroden zurückgeführt werden.

In der vorliegenden Veröffentlichung werden Ergänzungsversuche zu einer Arbeit von Just[1]) „Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke" beschrieben. Während Just die Durchschlagsfestigkeit der Ta_2O_5-Schicht nur bei Verwendung von Tantal und Quecksilberelektroden bestimmte, wurden die hier beschriebenen Durchschlagsmessungen an Ta_2O_5-Schichten mit verschiedenem Elektrodenmaterial ausgeführt; ferner wurde die Untersuchung auch auf Al_2O_3-Schichten ausgedehnt. Die Oxydschichten wurden nach dem in einer Arbeit von Güntherschulze und Betz[2]) ausführlich mitgeteilten Verfahren hergestellt. Über die Dickenbestimmung der Oxydschichten ist ebenfalls in dieser Arbeit eingehend berichtet. Für die Durchschlagsversuche wurden die Schichten nach der von Just angegebenen einwandfreien Methode vorbehandelt.

Die Untersuchungen wurden mit Gleichspannung ausgeführt. Bei den Durchschlagsmessungen diente das Ventilmetall (Ta oder Al) stets als die eine Elektrode. Die zweite Elektrode waren sorgfältig polierte Stäbe aus Cu, Al, Zn, Mg, W und Ta, die auf die Oxydschichten mit der stets gleichen

[1]) Gerhard Just, ZS. f. Phys. **82**, 119, 1933.
[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Belastung von 50 g, teilweise bei Verwendung von Zusatzgewichten, aufgesetzt wurden. Um Pt als Gegenelektrode benutzen zu können, wurde dünne Pt-Folie zwischen Schicht und den daraufgesetzten Stab gebracht.

Die Durchschlagsspannung wurde nach zwei Methoden, wie sie in Fig. 1a und b dargestellt sind, gemessen. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß mittels des Potentiometers R die Spannung an der Schicht langsam und stetig erhöht wurde, bis der Durchschlag der Schicht erfolgte. Bei der in Fig. 1a angegebenen Anordnung wurde das Zusammenbrechen der Spannung beim Durchschlag am Voltmeter V beobachtet. Der in dieser Anordnung befindliche Widerstand r (250 Ω) diente als Strombegrenzungswiderstand. Bei der zweiten Methode (Fig. 1b) war in Serie zu der zu untersuchenden Schicht ein Hochohmwiderstand W von 1 Megohm geschaltet. Es wurde am Galvanometer G der beim eintretenden Durchschlag einsetzende Stromfluß beobachtet und die zugehörige Spannung am Voltmeter V abgelesen.

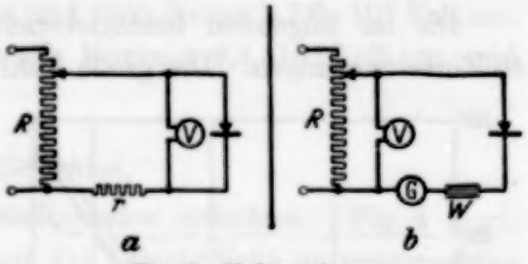


Fig. 1. Meßanordnung.

Untersucht wurde die Durchschlagsfestigkeit von Ta_2O_5- und Al_2O_3 Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke von:

a) einer Schicht;

b) zwei übereinanderliegenden Schichten.

Die Versuche wurden ausgeführt mit formierten Ta-Stäben von 0,4 cm Durchmesser und 20 cm Länge und mit formierten Al-Blechen von 1 cm Breite, 10 cm Länge und 0,01 cm Dicke. Bei Versuchen mit zwei übereinanderliegenden Schichten wurden zwei derartige Stäbe bzw. Bleche kreuzweise übereinander gelegt und durch Aufsetzen eines an einem Ende halbkugelförmig verschmolzenen Glasstabes unter Benutzung von Zusatzgewichten mit einer Belastung von 50 g eine gute Berührungsstelle geschaffen. Die Elektroden waren in diesem Falle das Metall der formierten Stäbe bzw. Bleche. Die Methode der kreuzweise übereinanderliegenden Schichten hatte den Vorteil eines sicheren Kontaktes zwischen Elektrode und Oxydschicht; ferner war zu erwarten, daß bei Verwendung von spiegelblank gewalzten Al-Blechen die Gefahr der Bildung von Spitzen, an denen hohe Feldstärken auftreten, bedeutend geringer sein würde als bei den Versuchen, bei denen die Elektroden poliert werden mußten. Die Ergebnisse bestätigen diese Annahme.

Würde bei der Messung der Durchschlagsfestigkeit fester Körper bei höheren Spannungen in der angegebenen Weise verfahren, so würde

der Durchschlag neben der Berührungsstelle in der Luft beginnen und zu völlig falschen Werten führen. Diese Störung fällt hier vollkommen weg, weil die Durchschlagsspannungen zwischen 0 und 150 Volt lagen, also weit unterhalb der Mindestspannung, bei der ein Durchschlag durch Luft möglich ist.

Meßergebnisse.

Die im folgenden beschriebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus je 40 Einzelmessungen. Die große Zahl der Einzelmessungen erschien nötig, da die Streuung der Einzelwerte ziemlich groß ist. Trotzdem ließen sich die Mittelwerte gut reproduzieren.

Die Meßergebnisse sind in den Fig. 2 bis 5 zusammengestellt.

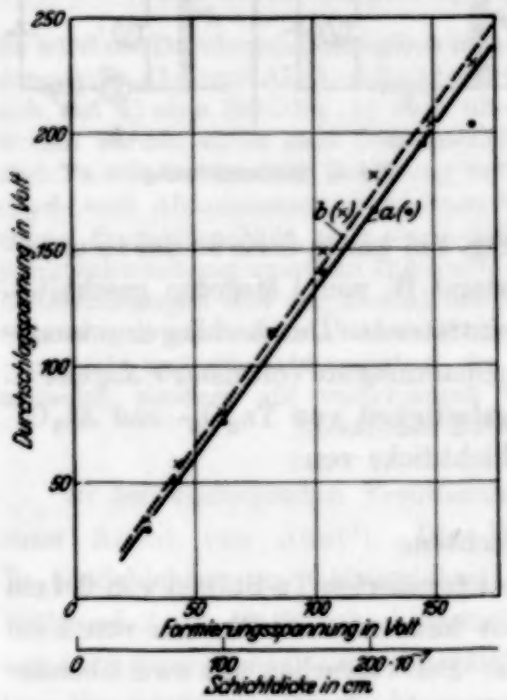


Fig. 2. Die Durchschlagsspannung von Tantaloxyd bei zwei übereinanderliegenden Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.
a: Messungen ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand. b: Messungen mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand.

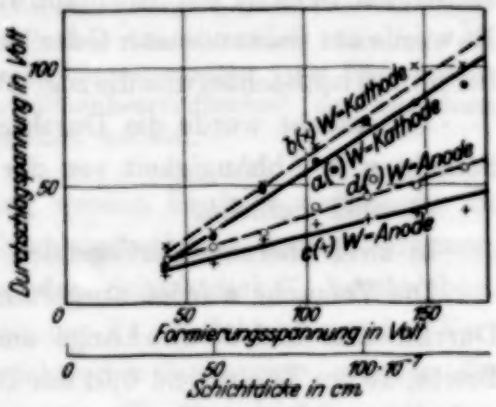


Fig. 3. Die Durchschlagsspannung von Tantaloxyd bei einer Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.
a und c: Messungen ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand. b und d: Messungen mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand.

a) Ta_2O_5-*Schichten.*

1. Messungen mit zwei übereinanderliegenden Schichten. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, besteht im untersuchten Dickenbereich mit geringfügiger Nullpunktsabweichung Proportionalität zwischen Durchschlagsfestigkeit und Schichtdicke. Bei $1 \cdot 10^{-5}$ cm Schichtdicke ergibt sich nach Kurve a eine Durchschlagsfestigkeit von $7{,}6 \cdot 10^6$ Volt/cm und nach Kurve b von $8{,}2 \cdot 10^6$ Volt/cm.

2. Messungen mit einer Schicht gegen aufgesetzte W*-Elektrode.* Gemessen wurde die Durchschlagsfestigkeit bei W als Anode und als Kathode. Die

Erscheinung, daß die Durchschlagsfestigkeit bei W als Kathode höher liegt als bei W als Anode, wird unter „Vergleich verschiedener Metalle" behandelt. Das Ergebnis (Fig. 3) zeigt, daß im untersuchten Dickenbereich ein geradliniger Zusammenhang mit mehr oder weniger starker Nullpunktsabweichung zwischen Durchschlagsfestigkeit und Schichtdicke besteht. Die Durchschlagsfestigkeit beträgt bei $1 \cdot 10^{-5}$ cm Schichtdicke und W als Kathode nach Kurve a $7{,}0 \cdot 10^6$ Volt/cm und nach Kurve b $7{,}6 \cdot 10^6$ Volt cm. Für W als Anode beträgt dieselbe nach Kurve e $3{,}4 \cdot 10^6$ Volt/cm und nach Kurve d $4{,}4 \cdot 10^6$ Volt/cm.

b) Al_2O_3-*Schichten.*

1. Messungen mit zwei aufeinanderliegenden Schichten. Fig. 4 zeigt, daß auch hier die Durchschlagsfestigkeit der Schichtdicke im untersuchten

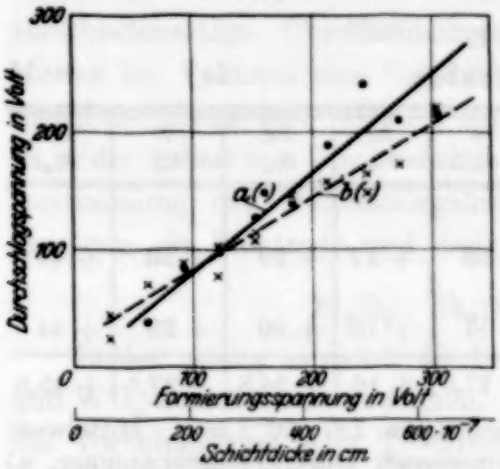


Fig. 4. Die Durchschlagsspannung von Aluminiumoxyd bei zwei übereinanderliegenden Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.
a: Messungen ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand. b: Messungen mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand.

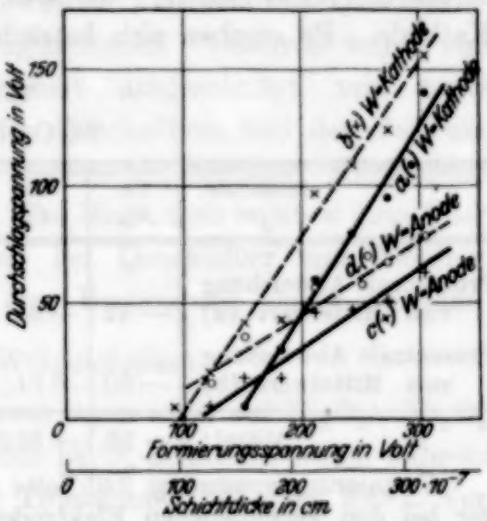


Fig. 5. Die Durchschlagsspannung von Aluminiumoxyd bei einer Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.
a und c: Messungen ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand. b und d: Messungen mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand.

Dickenbereich in der Meßreihe a) proportional ist. In der Meßreihe b) ergibt sich ein geradliniger Zusammenhang, aber starke Nullpunktsabweichung. Die Durchschlagsfestigkeit beträgt bei einer Schichtdicke von $2 \cdot 10^{-5}$ cm nach Kurve a 3,85 Volt/cm und nach Kurve b 4,0 Volt/cm.

2. Messungen mit einer Schicht gegen aufgesetzte Cu-*Elektrode.* Gemessen wurde die Durchschlagsfestigkeit bei Cu als Kathode und als Anode. Die Verschiedenheit der Meßergebnisse bei verschiedenen Stromrichtungen wird nachfolgend behandelt. Bei Versuchen nach der in Fig. 1a angegebenen

Methode waren Messungen unterhalb von $0{,}95 \cdot 10^{-5}$ cm Schichtdicke, und nach der in Fig. 1b angegebenen Methode Messungen unterhalb von $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ cm Schichtdicke wegen sofortigen Durchschlags nicht möglich. Das Ergebnis (Fig. 5) zeigt wiederum im untersuchten Dickenbereich geradlinigen Zusammenhang zwischen Durchschlagsfestigkeit und Schichtdicke. Die Durchschlagsfestigkeit beträgt bei $2 \cdot 10^{-5}$ cm Schichtdicke und Cu als Kathode nach Kurve a 1,95 Volt/cm und nach Kurve b 3,67 Volt/cm. Bei Cu als Anode beträgt dieselbe nach Kurve c 1,40 Volt/cm und nach Kurve d 2,1 Volt/cm.

Vergleich verschiedener Metalle.

Um zu prüfen, ob eine Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit vom Elektrodenmaterial besteht, wurden Messungen mit sieben verschiedenen Metallen vorgenommen. Die aufgesetzte Elektrode war in jedem Falle Kathode. Es ergeben sich beträchtliche Unterschiede der Durchschlags-

Tabelle 1.

Ta_2O_5-Schichten.

Elektrode	Cu %	Zn %	Ta %	Al %	Mg %	W %	Pt %
Prozentuale Abweichung vom Mittelwert (a)	− 46	− 34	− 38	+ 17	+ 29	+ 26	+ 45
Prozentuale Abweichung vom Mittelwert (b)	− 60	− 31	− 17	+ 15	+ 20	+ 29	+ 44
Mittel:	− 53	− 32,5	− 27,5	+ 16	+ 24,5	+ 27,5	+ 45,5

Formierungsspannung 240 Volt; Schichtdicke $197 \cdot 10^{-7}$ cm. Mittelwert der bei den verschiedenen Elektroden gemessenen Durchschlagsspannung, a) bei Messung mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand 84 Volt; b) bei Messung ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand 62 Volt.

Al_2O_3-Schichten.

Elektrode	Cu %	Zn %	Ta %	Al %	W %	Mg %
Prozentuale Abweichung vom Mittelwert (a)	− 31	− 9	+ 2	+ 13	+ 19	+ 7
Prozentuale Abweichung vom Mittelwert (b)	− 41	− 23	+ 1	+ 16	+ 10	+ 37
Mittel:	− 36,5	− 16	+ 1,5	+ 14,5	+ 14,5	+ 22

Formierungsspannung 240 Volt; Schichtdicke $253 \cdot 10^{-7}$ cm. Mittelwert der bei den verschiedenen Elektroden gemessenen Durchschlagsspannung, a) bei Messung mit eingeschaltetem Hochohmwiderstand 157 Volt; b) bei Messung ohne eingeschalteten Hochohmwiderstand 135 Volt.

spannung bei den einzelnen Elektroden. Um die Reihenfolge der Kathodenmetalle bei Tantaloxyd- und Aluminiumoxydschichten gut vergleichen zu können, werden nicht die Absolutwerte, sondern die Abweichung von dem für jede Meßreihe gebildeten Mittelwert mitgeteilt. Die Tabelle 1 zeigt, daß die Reihenfolge der Metalle mit der Ablösearbeit jedenfalls nichts zu tun hat. Das heißt, eine Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Material der Kathode scheint nicht zu bestehen. Vielmehr beruhen die Unterschiede wahrscheinlich auf verschiedener Oberflächenbeschaffenheit und damit verschieden starker Spitzenwirkung, die dadurch entsteht, daß je nach der Härte und Schmierfähigkeit der Metalle bei der Bearbeitung die Spitzenbildung verschieden stark ist und dann beim Aufsetzen der Elektroden auf die Oxydschicht die Spitzen verschieden stark deformiert werden.

Um diese Annahme nachzuprüfen, wurden Versuche mit Quecksilber- und Natriumamalgam im Vakuum vorgenommen. Dadurch wurde eine verschiedenartige Oberflächenbeschaffenheit ausgeschaltet und durch Messen im Vakuum eine Oxydation des Quecksilbers und des Natriumamalgams vermieden. Das für diese Untersuchung benutze Versuchsgefäß ist in der Arbeit von Just beschrieben. Die Messungen ergaben gute Übereinstimmung der Durchschlagsfestigkeit bei Quecksilber und Natriumamalgam als Elektrode und dadurch eine Bestätigung obiger Annahme.

Bi_2O_3-, Sb_2O_3-, WO_3-*Schichten.*

Leider gelang es nicht, die Untersuchungen auch auf Bi_2O_3-, Sb_2O_3- und WO_3-Schichten auszudehnen. An den Bi_2O_3-Schichten traten während des Vorbehandelns beim Trocknen im Trockenofen bei etwa 200° C Veränderungen ein, und dadurch wurden die Durchschlagsmessungen fragwürdig. Bei Sb_2O_3 und WO_3 wurden bei dem nach der Formierung vorgenommenen gründlichen Wässern, das außerordentlich wichtig und daher unerläßlich ist (s. Just), die Schichten vollständig zerstört.

Es ist mir ein angenehmes Bedürfnis, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Ferner bin ich Herrn F. Keller für wertvolle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Zur wellenmechanischen Herleitung der Rutherfordformel.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1933.)

Es wird eine möglichst voraussetzungs- und lückenlose Herleitung der Rutherfordformel in parabolischen Koordinaten gegeben.

Vom wellenmechanischen Standpunkt aus wurde das Problem der Kern-α-Streuung zuerst von Wentzel[1]) behandelt, der nach der allgemeinen Bornschen Theorie über den Zusammenstoß materieller Teilchen die entsprechende Schrödingergleichung durch sukzessive Approximationen löst. Wentzel fand, daß bereits die erste Näherung des Bornschen Verfahrens genau die Rutherfordsche Streuformel liefert. Doch kann man leicht einsehen, daß diese Behandlung des Problems unzulässig ist. Führt man nämlich als Längeneinheit die reziproke Wellenzahl des α-Teilchens ein: $kr = r'$ und setzt mit Wentzel am Ort des α-Teilchens ein abgeschirmtes Coulombpotential voraus:

$$V = \frac{2e^2 Z}{r} e^{-\alpha r},$$

so kann die Schrödingergleichung des Problems geschrieben werden:

$$\left(\Delta + 1 - \frac{\varkappa}{r'} e^{-\alpha r'/k}\right) \psi = 0,$$

wobei $\varkappa = 4\,e^2 Z/\hbar v = 2\,\pi r^*/\Lambda$, wenn r^* die klassisch gerechnete kürzeste Entfernung vom Kern bedeutet, in die das α-Teilchen bei zentralem Stoß gelangen kann: $r^* = 2\,e^2 Z/E_\alpha$ und Λ = de Broglie-Wellenlänge des α-Teilchens.

Wird jetzt gemäß der Bornschen Methode ψ in eine Reihe entwickelt, deren nulltes Glied die Eigenfunktion der kräftefreien Bewegung ist, so werden die weiteren Reihenglieder eine Entwicklung nach dem Parameter $\varkappa$ darstellen. Eine Beschränkung auf das erste Glied wird also nur dann gestattet sein, wenn $\varkappa = 2\,\pi r^*/\Lambda \ll 1$, was aber bei den üblichen α-Geschwindigkeiten bei *keinem* Kern der Fall ist. Denn selbst im günstigsten Falle: $v = 2 \cdot 10^9$ cm sec^{-1}, wird $\varkappa \sim Z/2$, so daß von einer Beschränkung

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1927; vgl. auch R. Oppenheimer, ebenda **43**, 413, 1927.

auf die erste Näherung keine Rede sein kann. In der Tat konnte auch Møller[1]) durch direkte Ausrechnung der zweiten Näherung des Bornschen Verfahrens zeigen, daß dieselbe im allgemeinen von derselben Größenordnung ist wie die erste, so daß das Wentzelsche Ergebnis nur einem Zufall zugeschrieben werden kann.

Das Problem kann also nur durch eine *strenge* Integration der entsprechenden Schrödingergleichung gelöst werden. Eine solche gelang zuerst W. Gordon[2]) in Kugelkoordinaten, der aber zugleich anmerkte, daß der Symmetrie des Problems entsprechend parabolische Koordinaten in einfacherer Weise zum Ziele führen würden. Die diesbezügliche Rechnung führte dann zunächst G. Temple[3]) durch, jedoch in einer für einen deutschen Leser, der nicht gerade zufällig im glücklichen Besitz eines Whittaker-Watson ist, ziemlich unverständlichen und ungeeigneten Form. In der Behandlung des gleichen Themas bei Sommerfeld[4]) fehlen hingegen wieder die sehr wesentlichen Reihenentwicklungen der auftretenden Funktionen. Es wird daher vielleicht nicht überflüssig sein, wenn hier nochmals die Lösung des Problems in parabolischen Koordinaten explizit durchgeführt wird, wobei auf eine möglichst voraussetzungslose und lückenlose Durchrechnung besonderer Wert gelegt wurde.

Es befinde sich also im Koordinatenursprung ein ruhender Kern, gegen den in Richtung der positiven x-Achse aus dem negativ Unendlichen her α-Teilchen der Geschwindigkeit v geschossen werden. Bedeutet E die Relativenergie und m die reduzierte Masse, so hat das Problem im Schwerpunktskoordinatensystem drei Freiheitsgrade, und die entsprechende Schrödingergleichung lautet in diesem:

$$\Delta\,\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0.$$

Das Potential V ist das gegenseitige Potential von α-Teilchen und Kern, das als coulombsch vorausgesetzt wird: $V = \dfrac{2e^2 Z}{r}$.

Wir haben nun eine Lösung zu suchen, die asymptotisch für große Werte der Veränderlichen eine ebene einfallende und eine gestreute Kugelwelle darstellt. Da das Problem in bezug auf die Richtung des einfallenden α-Teilchens, die wir als positive x-Achse angenommen haben, rotations-

[1]) Chr. Møller, ZS. f. Phys. **66**, 573, 1930.
[2]) W. Gordon, ebenda **48**, 180, 1928.
[3]) G. Temple, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 673, 1928.
[4]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. (5) **11**, 257, 1931.

symmetrisch ist, sind die geeigneten Koordinaten eben parabolische und wir haben zunächst $\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$ (φ = Winkel um die Rotationsachse). Die Schrödingergleichung lautet dann bei vorausgesetzter scharfer Kenntnis des Eigenwertes E_a

$$\frac{1}{\frac{\lambda_1+\lambda_2}{4}}\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_1}\right)+\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_2}\right)\right\}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{mv^2}{2}-\frac{2e^2Z}{\frac{\lambda_1+\lambda_2}{2}}\right)\psi=0$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_1}\right)+\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_2}\right)+k^2\frac{\lambda_1+\lambda_2}{4}\psi-\frac{1}{a_a}\psi=0,$$

wobei k wie üblich die Wellenzahl $= mv/\hbar$ und $a_a = \hbar^2/2\,me^2Z$ bedeutet.

Die Separation gelingt durch den Ansatz

$$\psi = \Lambda_1(\lambda_1)\,\Lambda_2(\lambda_2)$$

und liefert die Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\mathrm{d}\Lambda_1}{\mathrm{d}\lambda_1}\right)+\left(\frac{k^2}{4}\lambda_1-\frac{1}{2a_a}+B\right)\Lambda_1=0,$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\mathrm{d}\Lambda_2}{\mathrm{d}\lambda_2}\right)+\left(\frac{k^2}{4}\lambda_2-\frac{1}{2a_a}-B\right)\Lambda_2=0.$$

Führen wir die neue unabhängige Veränderliche $\frac{k}{2}\lambda_1$ bzw. $\frac{k}{2}\lambda_2$ ein und bezeichnen sie mit x und schreiben als Repräsentanten für Λ_1, Λ_2 als abhängige Veränderliche y, so sind die beiden Gleichungen vom Typus

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}+\left(1+\frac{A}{x}\right)y=0, \tag{1}$$

wobei $A = \left(-\frac{1}{2a_a}\pm B\right)\frac{2}{k}$ bedeutet.

Zwei partikuläre Integrale dieser Differentialgleichung samt ihren asymptotischen Entwicklungen für große x sind im mathematischen Anhang berechnet. Diese Partikulärintegrale stellen physikalisch eine konvergierende und divergierende Welle dar, während das entsprechende ganze transzendente Integral eine stehende Welle repräsentiert.

Wir haben nun ein solches Produkt von $\Lambda_1\cdot\Lambda_2$ zu bilden, daß für große λ_1, λ_2 das Produkt eine ebene einfallende und eine gestreute Kugelwelle darstellt. Da nun die Welle in Richtung der positiven x-Achse einfällt und $x = \frac{\lambda_1-\lambda_2}{2}$ ist, andererseits die gestreute Welle kugelsymme-

trisch sein soll und $r = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ ist, müssen wir also das Produkt so wählen, daß Aggregate von der Form $\exp.\left(ik\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2}\right)$ und $\exp.\left(ik\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)$ auftreten. Die gesuchten Aggregate treten aber, wie unmittelbar aus dem mathematischen Anhang zu entnehmen ist, dann auf, wenn für Λ_1 das erste Partikularintegral, also $\Lambda_1^{(1)}(\lambda_1)$ gewählt wird, dagegen für Λ_2 die ganze Transzendente. ψ erhält daher die Form: $\psi = \Lambda_1^{(1)}(\lambda_1) \cdot \Lambda_2(\lambda_2)$. Die Reihe für $\Lambda_1^{(1)}$ zeigt aber nun, daß $\Lambda_1^{(1)}$ für $\lambda_1 = 0$, d. h. für die negative x-Achse, singulär wird, falls nicht $\frac{1 - Ai}{2} = 0$, also $A = -i$ ist. Dies liefert, wie erforderlich, die Bedingung für die Separationskonstante B. Für B erhält man aus

$$\left(-\frac{1}{2a_a} + B\right)\frac{2}{k} = -i \text{ den Wert } B = \frac{1}{2a_a} - i\frac{k}{2}.$$

Mit diesem Wert von B artet aber $\Lambda_1^{(1)}$ in $\exp.\left(i\frac{k}{2}\lambda_1\right)$ aus und Λ_2 wird $\exp.\left(-i\frac{k}{2}\lambda_2\right) \cdot L\left(\frac{\varkappa}{2i}, ik\lambda_2\right)$; daher ist

$$\psi = e^{i\frac{k}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)} L\left(\frac{\varkappa}{2i}, ik\lambda_2\right).$$

Asymptotisch haben wir somit

$$\psi \sim e^{i\frac{k}{2}\lambda_1}\left\{\frac{e^{i\frac{k}{2}\lambda_2 - i\frac{\varkappa}{2}\ln ik\lambda_2 - \ln ik\lambda_2}}{\Gamma\left(-i\frac{\varkappa}{2}\right)} G\left(1 + i\frac{\varkappa}{2}, \frac{1}{ik\lambda_2}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{e^{-i\frac{k}{2}\lambda_2 + i\frac{\varkappa}{2}\ln(-ik\lambda_2)}}{\Gamma\left(1 + i\frac{\varkappa}{2}\right)} G\left(-i\frac{\varkappa}{2}, -\frac{1}{ik\lambda_2}\right)\right\}.$$

Werden die Produkte ausmultipliziert, λ_1 und λ_2 durch die Koordinaten x und r ausgedrückt, der Streuwinkel ϑ als Winkel zwischen der positiven x-Achse und der Streurichtung eingeführt, so findet man schließlich nach elementaren Umformungen, wenn man nur die dominanten Terme beibehält:

$$\psi \sim \frac{e^{\frac{\pi\varkappa}{4}}}{\Gamma\left(1 + i\frac{\varkappa}{2}\right)}\{J + f(\vartheta) \cdot S\},$$

wobei J die einfallende inhomogene Welle

$$J = e^{ikr\cos\vartheta + i\frac{\varkappa}{2}\ln 2kr\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\left(1 - \frac{i}{4\frac{k}{\varkappa^2}r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right),$$

S die kugelsymmetrische Streuwelle

$$S = \frac{1}{r}e^{ikr - i\frac{\varkappa}{2}\ln kr + 2i\arg\Gamma\left(1+i\frac{\varkappa}{2}\right)}$$

und $f(\vartheta)$ den Winkelfaktor

$$f(\vartheta) = -\frac{r^*}{4\sin^2\frac{\vartheta}{2}}e^{-i\frac{\varkappa}{2}\ln 2\sin^2\frac{\vartheta}{2}}$$

bedeutet.

Die Radialkomponente des winkelabhängigen Viererstromes

$$\frac{1}{r^2}|f(\vartheta)|^2 = \frac{r^{*2}}{16r^2\sin^4\frac{\vartheta}{2}} = \left(\frac{r^*}{2\lambda_2}\right)^2 = \left(\frac{2e^2Z}{E_a}\right)^2\frac{1}{16r^2}\frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}$$

liefert dann genau die Rutherfordsche Streuformel.

Das Resultat läßt sich in dem Theorem zusammenfassen: *Die in Richtung der positiven x-Achse aus dem negativ Unendlichen her einfallende am Atomkern gestreute α-Welle der Wellenzahl k wird in parabolischen Koordinaten dargestellt durch*

$$\psi = e^{ikz}L\left(\frac{\varkappa}{2i}, ik\lambda_2\right),$$

ihre Streuintensität asymptotisch durch $\left(\frac{r^*}{2\lambda_2}\right)^2$.

Für manche Zwecke (z. B. die Theorie der anomalen Streuung der α-Teilchen) braucht man jedoch die Lösung in Form einer Entwicklung nach Kugelfunktionen. Eine solche erhält man aus dem Ansatz

$$e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}}\Gamma\left(1+i\frac{\varkappa}{2}\right)e^{ikr\cos\vartheta}L\left(\frac{\varkappa}{2i}, 2ikr\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right) = \sum_{l=0}^{\infty}f_l(kr)P_l(\cos\vartheta).$$

Multipliziert man in bekannter Weise beide Seiten mit $P_l(\cos\vartheta)$ und integriert zwischen Null und π, dann wird

$$f_l(kr)\frac{2}{2l+1}$$
$$= e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}}\Gamma\left(1+i\frac{\varkappa}{2}\right)\int_0^{\pi}e^{ikr\cos\vartheta}L\left(\frac{\varkappa}{2i}, ikr(1-\cos\vartheta)\right)P_l(\cos\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta.$$

Die Ausrechnung des rechts stehenden Integrals gelingt, indem man im wesentlichen die Gordonsche Rechnung nach rückwärts verfolgt und führt zu dem Ergebnis

$$f_l(kr) = i^l \frac{(2l+1)}{(2l+1)!}\Gamma\left(i\frac{\varkappa}{2}+l+1\right)e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}}(2kr)^l e^{ikr} F\left(i\frac{\varkappa}{2}+l+1, 2l+2, -2ikr\right),$$

wobei $F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{1!\,\beta}x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{2!\,\beta(\beta+1)}x^2 + \cdots$

Mathematischer Anhang.

Führen wir in

$$y'' + \frac{y'}{x} + \left(1 + \frac{A}{x}\right)y = 0 \tag{1}$$

durch $y = e^{\pm ix}\, x^{\frac{\pm Ai-1}{2}}\varphi$ die neue abhängige Veränderliche φ und durch $x = \pm\frac{it}{2}$ die neue unabhängige Veränderliche t ein, so geht (1) über in

$$t^2\varphi'' \pm Ait\varphi' + \left(\frac{\pm Ai-1}{2}\right)^2\varphi - t^2\varphi' = 0.$$

Als Lösung setzen wir nun ein Mellin-Barnessches Integral an, das eine analytische Funktion von t darstellt:

$$\varphi = \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\,\Gamma^2\left(-s + \frac{1 \mp Ai}{2}\right) t^s\, ds.$$

Den Integrationsweg und die durch Kreuze eingezeichneten Pole des Integranden zeigt Fig. 1a und 1b, wobei 1a dem oberen und 1b dem unteren Vorzeichen des Integranden entspricht.

Geht man mit diesem Ansatz für φ in die Differentialgleichung ein, so erhält man

$$\int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\,\Gamma^2\left(-s + \frac{1 \mp Ai}{2}\right)\left[s(s-1)t^s \pm Ais t^s + \left(\frac{\pm Ai-1}{2}\right)^2 t^s - s t^{s+1}\right] ds$$

$$= \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\,\Gamma^2\left(-s + \frac{1 \mp Ai}{2} + 1\right) t^s\, ds - \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s+1)\,\Gamma^2\left(-s + \frac{1 \mp Ai}{2}\right) t^{s+1}\, ds$$

$$= \left(\int_{-\infty i}^{\infty i} - \int_{1-\infty i}^{1+\infty i}\right) \Gamma(s)\,\Gamma^2\left(-s + \frac{1 \mp Ai}{2} + 1\right) t^s\, ds = 0,$$

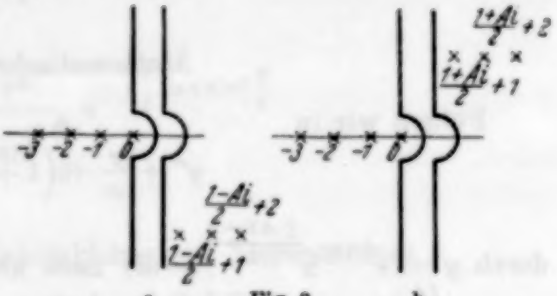
da, wie aus Fig. 2 zu ersehen, zwischen den Integrationskurven kein Pol des Integranden des letzten Integrals liegt und besagter Integrand mit $|s| \to \infty$ gegen Null geht. Nach dem Cauchyschen Integralsatz verschwindet daher das letzte Integral.

Um nun zunächst die Darstellung unserer Lösungen für kleine Werte von x zu gewinnen, schlagen wir auf der rechten Seite der imaginären Achse der s-Ebene einen Halbkreis vom Radius N und betrachten die negative Summe der Integrale

$$-\left(\int_{Ni}^{-Ni}+\int_{K}\right)=\int_{-\infty i}^{\infty i}-\left(\int_{-\infty}^{-Ni}+\int_{K}+\int_{Ni}^{\infty i}\right)=-2\pi i\sum R,$$

wo $\sum R$ die Summe der Residuen in den Polen des Integranden, welche in der rechten Halbebene der s-Ebene liegen, bedeuten. Lassen wir nun den Radius

a Fig. 1. b



a Fig. 2. b

des Halbkreises gegen ∞ konvergieren, so verschwinden die drei eingeklammerten Integrale und man erhält

$$\varphi=\int_{-\infty i}^{\infty i}=-2\pi i\sum R.$$

Nun sind alle Pole zweifache Pole. Mit Hilfe der Relation

$$\Gamma(z)\,\Gamma(1-z)=\frac{\pi}{\sin\pi z}$$

geht der Integrand über in

$$\frac{\Gamma(s)\,\pi^2\,t^s}{\sin^2\pi\left(-s+\frac{1\mp Ai}{2}\right)\cdot\Gamma^2\left(s+\frac{1\pm Ai}{2}\right)}.$$

Da nun aus der bekannten Reihenentwicklung von

$$\pi\operatorname{cotg}\pi z=\frac{1}{z}+\sum_{n=-\infty}^{\infty}{}'\left(\frac{1}{z-n}+\frac{1}{n}\right)$$

(der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß $n=0$ auszulassen ist) durch einmalige Differentiation

$$\frac{\pi^2}{\sin^2\pi z}=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{(z-n)^2}$$

folgt, berechnet sich mit der Abkürzung

$$\frac{\Gamma(s)\,t^s}{\Gamma^2\left(s+\frac{1\pm Ai}{2}\right)}=f$$

aus

$$\frac{1}{\left(s-\frac{1\mp Ai}{2}-n\right)^2}\left[f(s)_{\frac{1\mp Ai}{2}+n}+f'(s)_{\frac{1\mp Ai}{2}+n}\cdot\left(s-\frac{1\mp Ai}{2}-n\right)+\cdots\right]$$

das Residuum in den zweifachen Polen

$$\frac{1 \mp A i}{2} + n \quad \text{zu} \quad \left(\frac{\mathrm{d} f}{\mathrm{d} s}\right)_{\frac{1 \mp A i}{2} + n}.$$

Daraus findet man

$$\varphi = -2\pi i \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} s} \frac{\Gamma(s)\, t^s}{\Gamma^2\left(s + \frac{1 \pm A i}{2}\right)}\right]_{s = \frac{1 \mp A i}{2} + n}$$

$$= -2\pi i \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} z} \frac{\Gamma\left(z + \frac{1 \mp A i}{2} - 1\right) t^{z + \frac{1 \mp A i}{2} - 1}}{\Gamma^2(z)}\right]_{z = n+1}.$$

Führt man die angezeigten Differentiationen aus und benutzt dabei die bekannten Relationen für die Γ-Funktion[1])

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} z}\, \Gamma(z + \alpha)\right]_{z = n} = \Gamma(n + \alpha)\left[\frac{1}{\alpha} + \cdots + \frac{1}{\alpha + n - 1} + \frac{\Gamma'(\alpha)}{\Gamma(\alpha)}\right],$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} z}\, \frac{1}{\Gamma(z)}\right]_{z = n} = \frac{1}{\Gamma(n)}\left[C - \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n}\right],$$

worin C die Euler-Mascheronische Konstante 0,577... bedeutet, so erhält man, indem man wieder zur ursprünglichen Veränderlichen zurückkehrt,

$$y_1 = -2\pi i\, (-2i)^{\frac{1 - A i}{2}}\, \Gamma\left(\frac{1 - A i}{2}\right) e^{ix} \sum_{n=0}^{\infty} a_n (-2ix)^n \{\ln(-2ix) + b_n\},$$

$$y_2 = -2\pi i\, (2i)^{\frac{1 + A i}{2}}\, \Gamma\left(\frac{1 + A i}{2}\right) e^{-ix} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2ix)^n \{\ln(2ix) + d_n\},$$

worin

$$a_n = \frac{\Gamma\left(n + \frac{1 - A i}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1 - A i}{2}\right) \Gamma^2(n+1)},$$

$$b_n = \frac{1}{\frac{1 - A i}{2} - 1} + \cdots + \frac{1}{\frac{1 - A i}{2} - 1 + n} + \frac{\Gamma'\left(\frac{-1 - A i}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{-1 - A i}{2}\right)}$$

$$+ 2C - 2\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n+1}\right) + \frac{2}{n+1},$$

$$c_n = \overline{a_n} \quad \text{und} \quad d_n = \overline{b_n}$$

bedeuten.

Die äußerst elegante Methode der Barnes-Integrale gestattet aber gleichzeitig die Darstellung für große Werte von x. Es sei N eine positive große Zahl. Wir ziehen in der s-Ebene die Gerade $\Re(s) = -N - 1/2$ und betrachten ein

---

[1]) R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Bd. 1, S. 406. Berlin, Julius Springer, 1924. (2. Auflage, S. 431, Berlin, 1931.)

Rechteck, dessen Ecken $\pm\xi i$ und $-N-1/2\pm\xi i$ sind, wobei ξ als positiv und groß vorausgesetzt wird. Nach dem Cauchyschen Integralsatz ist nun

$$\int_{-\xi i}^{\xi i} + \int_{\xi i}^{-N-1/2+\xi i} + \int_{-N-1/2+\xi i}^{-N-1/2-\xi i} + \int_{-N-1/2-\xi i}^{-\xi i} = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n,$$

wobei R_n das Residuum des Integranden bei $s=-n$ bedeutet. Da nun die beiden Integrale

$$\int_{\xi i}^{-N-1/2+\xi i} \quad \text{und} \quad \int_{-N-1/2-\xi i}^{-\xi i}$$

mit $\xi \to \infty$ gegen Null gehen, da der Integrand auf dem ganzen Integrationsweg gegen Null geht, wird

$$\varphi = \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\,\Gamma^2\left(-s+\frac{1\mp Ai}{2}\right) t^s\,ds = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n + \int_{-N-1/2+\infty i}^{-N-1/2+\infty i}$$

Daraus ergibt sich

$$\varphi = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n + O\left(|t|^{-N-1/2}\right)^{1}),$$

oder, bei Einsetzung der Residuen,

$$\varphi = 2\pi i\,\Gamma^2\left(\frac{1\mp Ai}{2}\right) G\left(\frac{1\mp Ai}{2}, \frac{1}{-t}\right),$$

wobei gesetzt wurde:

$$G(\alpha, x) = 1 + \frac{\alpha^2}{1!}x + \frac{[\alpha(\alpha+1)]^2}{2!}\cdot x^2 + \cdots + \frac{[\alpha(\alpha+1)+\cdots+(\alpha+n-1)]^2}{n!}x^n + \cdots$$

Kehrt man zu den ursprünglichen Veränderlichen zurück, so gilt also für große x

$$y_{1,2} \sim e^{\pm ix}\, x^{\frac{\pm Ai-1}{2}}\, 2\pi i\,\Gamma^2\left(\frac{1\mp Ai}{2}\right) G\left(\frac{1\mp Ai}{2}, \frac{1}{\pm 2ix}\right).$$

Multipliziert man jetzt noch $y_{1,2}$ mit den Normierungsfaktoren

$$\frac{1}{\pm 2\pi i}(\pm 2i)^{\frac{\pm Ai-1}{2}} \frac{1}{\Gamma^2\left(\frac{1\mp Ai}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1\pm Ai}{2}\right)},$$

so folgt endgültig als gesuchte Lösungen

$$y_A^{(1)}(x) = \frac{1}{2\pi i}(1+e^{A\pi})\,e^{ix}\sum_{n=0}^{\infty}(-2ix)^n a_n\{\ln(-2ix)+b_n\},$$

$$y_A^{(2)}(x) = \frac{1}{-2\pi i}(1+e^{A\pi})\,e^{-ix}\sum_{n=0}^{\infty}(2ix)^n \overline{a_n}\{\ln(2ix)+\overline{b_n}\}$$

---

[1]) Unter $O[f(t)]$ wird eine Funktion $g(t)$ verstanden, für die der Quotient $|g/f|$ bei wachsendem Argument beschränkt bleibt.

und ihre asymptotischen Entwicklungen für große x

$$y_A^{(1)} \sim \frac{e^{ix}(2ix)^{\frac{Ai-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1+Ai}{2}\right)} G\left(\frac{1-Ai}{2}, \frac{1}{2ix}\right),$$

$$y_A^{(2)} \sim \frac{e^{-ix}(2ix)^{-\frac{Ai+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1-Ai}{2}\right)} G\left(\frac{1+Ai}{2}, \frac{1}{-2ix}\right).$$

Da ersichtlicherweise $\overline{y_A^{(1)}} = y_A^{(2)}$, lautet das ganze transzendente Integral

$$G_A = \frac{y_A^{(1)} + y_A^{(2)}}{2}$$

oder

$$G_A(x) = e^{ix} \sum_{n=0}^{\infty} a_n (-2ix)^n = e^{-ix} \sum_{n=0}^{\infty} \overline{a_n} (2ix)^n$$
$$\equiv e^{\pm ix} L\left(\frac{\pm Ai - 1}{2}, \mp 2ix\right),$$

wobei die Bezeichnung L daran erinnern soll, daß L das ganze transzendente Integral der Laguerreschen Differentialgleichung ist.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Zur Theorie des Kerreffektes zweiatomiger Molekeln.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 6. März 1933.)

Es wird gezeigt, daß die quantenmechanische Theorie des Kerreffekts, von Feinheiten abgesehen, die klassische Formel wiedergibt, wenn man für die statische und optische Polarisierbarkeit die entsprechenden quantentheoretischen Ausdrücke einsetzt, so daß die mit Hilfe des Kerreffekts aus experimentellen Daten berechneten Polarisierbarkeiten auch nach der Quantenmechanik richtig sind. — Es wird aufgeklärt, warum die bisherigen Berechnungen des Effektes bei zweiatomigen Molekeln der klassischen Theorie und der Erfahrung wiedersprechende Resultate ergeben haben.

Einleitung. Die Langevin-Born-Ganssche, auf klassischer Grundlage aufgebaute molekulare Orientierungstheorie[1]) des Kerreffektes, gibt im allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Mit Hilfe der Depolarisationsformel bei der molekularen Lichtzerstreuung und der Dispersionsformel kann man dann wichtige Schlüsse auf die elektrischen Eigenschaften der Molekeln ziehen. Neuere Zusammenfassungen dieser Resultate haben H. A. Stuart[2]), G. Briegleb und K. L. Wolf[3]) und J. W. Beams[4]) veröffentlicht. Nach der Quantenmechanik hat den Kerreffekt der zweiatomigen Molekel zuerst R. de L. Kronig[5]) berechnet, aber nur das mit dem Quadrate des konstanten Dipolmomentes proportionale Glied. Kronig fand aber einen 1,5mal zu großen numerischen Faktor. M. Born und P. Jordan[6]) haben ebenfalls quantentheoretisch den Effekt für zweiatomige Molekeln berechnet, haben aber auch Resultate gefunden, die mit der klassischen Theorie nicht in Einklang zu bringen sind. In einer früheren Arbeit habe ich nach der Wellenmechanik den Kerreffekt der mehratomigen Molekeln behandelt[7]). Die Messungen beziehen sich größten-

---

[1]) Z. B. E. Marx, Handb. d. Radiol. VI, Artikel von P. Debye. S. 754.

[2]) H. A. Stuart, Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. X, 159, 1931.

[3]) G. Briegleb u. K. L. Wolf, Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur. Fortschr. d. Phys., Chem. u. phys. Chem. **21**, Heft 3, 1931.

[4]) J. W. Beams, Electric and Magnetic Double Refraction. Rev. Mod. Phys. **4**, 133, 1932.

[5]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927; **47**, 702, 1928.

[6]) M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. S. 259. Berlin, Julius Springer, 1930.

[7]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **73**, 386, 1931. Im folgenden mit l. c. zitiert.

teils auf mehratomige Molekeln; andererseits ist wegen den ungenügenden Kenntnissen bezüglich mehratomiger Moleküle die Rechnung dort nur in großen Zügen durchführbar. Ziel dieser Arbeit ist darum die Theorie des Kerreffektes der zweiatomigen Molekel zu behandeln und zu beweisen, daß die neue Theorie im sichtbaren Gebiet auf dasselbe Resultat wie die klassische führt.

§ 1. Aus der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel[1]) erhält man das von dem Lichtvektor induzierte Moment. Den Brechungsexponenten für Gase gibt dann die folgende Formel:

$$\frac{M}{\mathfrak{E}} = \frac{1}{4\pi}(n^2 - 1).$$

Wo M das in der Raumeinheit induzierte Moment und $\mathfrak{E}$ den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes bedeutet. In der Theorie des Kerreffektes brauchen wir die Differenz der Brechungsindizes des parallel und senkrecht zum konstanten elektrischen Felde polarisierten Lichtes. Dafür erhalten wir nach den obigen[2]):

$$n_z - n_x = \frac{4\pi N}{h S \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \left\{ \sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu(s's)\,|P_z(ss')|^2}{\nu^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \frac{\nu\,s's)|P_x(ss')|^2}{\nu^2(s's) - \nu^2} \right\}. \quad (1)$$

Hier bedeutet N die Avogadrosche Zahl, h die Plancksche Konstante, S die Zustandssumme, W_s die Energie des s-ten Niveaus, k die Boltzmannsche Konstante, $P(ss')$ und $\nu(s's)$ das zum Übergang $s \to s'$ gehörende Moment und Frequenz, ν die einfallende Frequenz, $\bar{n}$ einen Mittelwert von n_z und n_x, weil wir bei der Herleitung von (1) die Formel

$$n_z - n_x = \frac{n_z^2 - n_x^2}{n_z + n_x} = \frac{1}{2\bar{n}}(n_z^2 - n_x^2)$$

benutzt haben. π und σ bedeuten die parallelen und senkrechten Komponenten.

In der Formel (1) müssen wir dann W_s, $P(ss')$, $\nu(s's)$ und S nach der konstanten elektrischen Feldintensität E in Reihe entwickeln, die wir mit der zweiten Potenz abbrechen. Diese Reihenentwicklung hat zuerst R. de L. Kronig durchgeführt[3]). In nullter Annäherung heben sich die Glieder auf und darum verschwinden auch die von der Entwicklung von S herrührenden Glieder, da diese mit der ganzen Summe in nullter Annäherung

[1]) H. A. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

[2]) In l. c. ist die Herleitung dieser Formel ausgehend von der Wellengleichung mitgeteilt.

[3]) R. de L. Kronig, l. c.

multipliziert sind. Kronig hat es bewiesen, daß außerdem die in E linearen Glieder sich gegenseitig aufheben[1]), wie es auch sein muß, weil nach der Erfahrung der Kerreffekt immer quadratisch ist, so daß wir nur die quadratischen Glieder zu berücksichtigen brauchen.

Zuerst betrachten wir diese Glieder der Reihenentwicklung, die nur von den Energieverschiebungen im elektrischen Felde, d. h. von der Entwicklung des Boltzmannfaktors herrühren:

$$[n_x - n_x] = \frac{4\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \left\{ \frac{W_{1s}^2}{2k^2T^2} - \frac{W_{2s}}{kT} \right\} \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)\,|P_{0z}(s's)|^2}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right], \quad (2)$$

wo also für W_s die Reihe $W_{0s} + W_{1s}E + W_{2s}E^2 \ldots$ eingesetzt ist. Statt der s schreiben wir jetzt explizite die Quantenzahlen ein. Es bezeichne n die Elektronenniveaus und die Oszillation charakterisierende Quantenzahl, deren Sprung die „schnellen" Frequenzen verursacht, j die Rotationsquantenzahl, also die „langsame" Rotation der zweiatomigen Molekel und m die magnetische Quantenzahl.

Wir werden zuerst das zweite Glied in (2) umformen und berücksichtigen noch, daß

$$\alpha_z(njm) = \frac{2}{h} \sum_{n'j'm'} \frac{|P_{0z}(njm;\ n'j'm')|^2}{\nu_0(n'j';\ nj)} = -2 \cdot W_{2s} \quad (3)$$

der quantenmechanische Ausdruck für die statische Polarisierbarkeit in der Richtung der raumfesten z-Achse und

$$\beta_z(njm) = \frac{2}{h} \sum_{n'j'm'} \frac{\nu_0(n'j';\ nj)\,|P_{0z}(njm;\ n'j'm')|^2}{\nu_0^2(n'j';\ nj) - \nu^2} \quad (4)$$

die quantenmechanische Formel für die optische Polarisierbarkeit ist. Ganz analog ist $\beta_x(njm)$ definiert. Bei z-Komponenten ist immer $m = m'$.

Mit Hilfe dieser Formeln können wir das erste und das zweite Glied in (2) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_{jm} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{k^2T^2} |P_{0z}(njm;\ njm)|^2 \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\} \quad (5)$$

und

$$\frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_{jm} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{kT} \alpha_z(njm) \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\}. \quad (6)$$

Hier bedeutet $P_{0z}(njm;\ njm) = -W_{1s}$ das konstante Moment in Richtung der raumfesten z-Achse. Im folgenden nehmen wir immer an, daß bei normaler Temperatur alle Molekeln im selben Elektronen- und Oszillations-

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927.

niveau sind, das wir mit n bezeichnen, aber in verschiedenen Rotationszuständen. n lassen wir also unter dem Summenzeichen weg.

Die klassische Formel für den Kerreffekt lautet folgendermaßen:

$$n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{\bar{n}} \Big\{ \frac{1}{15}\frac{1}{k^2 T^2}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] + \frac{1}{15}\frac{1}{kT}[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)]\Big\}. \quad (7)$$

Hier ist das erste das Dipolglied und das zweite das Anisotropieglied, a_1, a_2 und a_3 sind die statischen, b_1, b_2 und b_3 die Komponenten der optischen Polarisierbarkeit und μ_1, μ_2 und μ_3 die Komponenten des Dipolmomentes, alle auf ein molekelfestes Koordinatensystem bezogen. Die Formel (7) spezialisiert sich im Falle der zweiatomigen Molekel, wenn wir $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$ und $\mu_1 = \mu_2 = 0$ setzen, folgendermaßen:

$$n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{\bar{n}} \Big\{ \frac{2}{15}\frac{1}{k^2 T^2}\mu^2 (b_3 - b_2) + \frac{2}{15}\frac{1}{kT}(a_3 - a_2)(b_3 - b_2)\Big\}. \quad (8)$$

Gleichung (6) können wir noch so umformen, daß wir im Ausdruck der statischen Polarisierbarkeit die schnellen von den langsamen reinen Rotationsfrequenzen trennen. Also

$$\frac{\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_{j\,m} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{kT} \sum_{n'j'm'} \frac{2|P_{0z}(njm;\, n'j'm')|^2}{\nu(n'j';\, nj)} \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\}$$
$$= \frac{\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_{j\,m} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{kT} \Bigg[\sum_{\substack{n' \neq n \\ j'\,m'}} \frac{2|P_{0z}(njm;\, n'j'm')|^2}{\nu(n'j';\, nj)} \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\}$$
$$+ \sum_{j' = \begin{cases} j+1 \\ j-1 \end{cases}} \frac{2|P_{0z}|j'm;\, jm)|^2}{\nu(j'j)} \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\} \Bigg]. \quad (9)$$

Das zweite Glied, das hier nur scheinbar mit der ersten Potenz von T umgekehrt proportional ist, kann man folgendermaßen umformen. $P_{0z}(njm;\, nj'm')$ ist konjugiert komplex zu $P_{0z}(nj'm';\, njm)$, hat also denselben absoluten Wert. Im Nenner ist $\nu(j'j) = -\nu(jj')$ und, da $W_0(nj') = W_0(nj) + h\nu(j'j)$ ist, so können wir den Boltzmannfaktor nach $h\nu(j'j)/kT$ in eine Potenzreihe entwickeln. Dann kann man die Glieder der zweiten Zeile paarweise so zusammenfassen:

$$e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{kT} \frac{2|P_{0z}(njm;\, nj'm')|^2}{\nu(j';\, j)} \{\beta_z(njm) - \beta_x(njm)\}$$
$$+ e^{-\frac{W_0(nj')}{kT}} \frac{1}{kT} \frac{2|P_{0z}(nj'm';\, njm)|^2}{\nu(j;\, j')} \{\beta_z(nj'm) - \beta_x(nj'm)\} \left(1 - \frac{h\nu(j'j)}{kT} \cdots\right), \quad (10)$$

wo $j' = j + 1$ ist. Die Reihe können wir mit dem zweiten Gliede abbrechen, da $h\nu\,(j';\,j)/kT$ sehr klein ist. Wenn wir noch in Betracht nehmen, daß $\beta\,(njm)$ bei genügend großen Rotationsquantenzahlen angenähert gleich $\beta\,(nj+1\,m)$ gesetzt werden kann, so läßt sich (10) auch so schreiben:

$$e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}}\frac{h}{k^2T^2}|P_{0x}(njm;\,nj'm')|^2\{\beta_z(njm)-\beta_x(njm)\}$$
$$+\,e^{-\frac{W_0(nj')}{kT}}\frac{h}{k^2T^2}|P_{0x}(nj'm';\,njm)|^2\{\beta_z(nj'm)-\beta_x(nj'm)\}\cdot \quad (11)$$

Also das ganze zweite Glied in (9):

$$\sum_{j\,m}e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}}\frac{1}{k^2T^2}\sum_{j'=\begin{smallmatrix}j+1\\j-1\end{smallmatrix}}|P_{0x}(njm;\,nj'm')|^2\{\beta_z(njm)-\beta_x(njm)\} \quad (12)$$

(5) und das zweite Glied von (9) können wir folgendermaßen zusammenziehen[1])

$$\frac{\pi NE^2}{S_0\bar{n}}\sum_{j\,m}e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}}\frac{1}{k^2T^2}\sum_{j'=\begin{smallmatrix}j+1\\j\\j-1\end{smallmatrix}}|P_{0x}(njm;\,nj'm')|^2\{\beta_z(njm)-\beta_x(njm)\}\cdot(13)$$

Für (2) erhalten wir also mit Hilfe von (9) und (13), wenn wir auch noch die optische Polarisierbarkeit (4) einsetzen:

$$[n_z-n_x]=\frac{\pi NE^2}{Sn}\sum_{j\,m}e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}}$$
$$\cdot\left[\frac{1}{k^2T^2}\sum_{j'}|P_{0x}(njm;\,nj'm)|^2\left\{\sum_{n'j'}^{\pi}\frac{2\nu_0(n'j';\,nj)|P_{0x}(njm;\,n'j'm)|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j';\,nj)-\nu^2\right)}\right.\right.$$
$$\left.-\sum_{n'j'm'}^{o}\frac{2\nu_0(n'j';\,nj)|P_{0x}(njm;\,n'j'm')|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j';\,nj)-\nu^2\right)}\right\}$$
$$+\frac{1}{kT}\sum_{n'\neq n}\frac{2|P_{0x}(njm;\,n'j'm)|^2}{h\,\nu_0(n'j';\,nj)}\left\{\sum_{n'j'}^{\pi}\frac{2\nu_0(n'j';\,nj)|P_{0x}(njm;\,n'j'm)|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j';\,nj)-\nu^2\right)}\right.$$
$$\left.\left.-\sum_{n'j'm'}^{o}\frac{2\nu(n'j';\,nj)|P_{0x}(njm;\,n'j'm')|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j';\,nj)-\nu^2\right)}\right\}\right]. \quad (14)$$

Aus der Form dieser Glieder ist schon zu ersehen, daß das erste Glied mit dem klassischen Dipolgliede und das zweite mit dem Anisotropiegliede korrespondieren muß.

[1]) Diese Umformung ist der in der Theorie der Dielektrizitätskonstanten benutzten ganz analog. Siehe z. B. J. H. van Vleck. Theory of Electric and Magnetic Sucseptibilities. Oxford 1932. S. 191.

Hier ist es noch zu bemerken, daß es ganz unrichtig ist, in (6) nicht die statische, sondern die optische Polarisierbarkeit nach langsamen und schnellen Frequenzen in zwei Teile zu spalten. Also

$$\beta_z(njm) = \frac{2}{h}\sum_{n'j'm'} \frac{\nu_0(n'j';\,nj)\,|P_{0z}(njm;\,n'j'm')|^2}{\nu^2(n'j';\,nj) - \nu^2}$$

$$= \frac{2}{h}\left[\sum_{j'm'} \frac{\nu_0(j'j)\,|P_{0z}(njm;\,nj'm')|^2}{\nu^2(j'j) - \nu^2}\right.$$

$$\left. + \sum_{\substack{n' \neq n \\ j'm'}} \frac{\nu(n'j';\,nj)\,|P_{0z}(njm;\,n'j'm')|^2}{\nu^2(n'j';\,nj) - \nu^2}\right]. \qquad (15)$$

Dadurch ist allerdings, wenn man eine der vorigen analoge Umformung macht, auch ein Glied zu erhalten, das mit T^{-2} proportional ist, aber nicht mit dem klassischen Dipolgliede korrespondiert. Das zeigt außer der Tatsache, daß man dieses Glied nicht in eine mit dem klassischen Dipolgliede analoge Form bringen kann, auch die Abschätzung der Größenordnung. In (9) ist das Verhältnis der Größenordnungen der ersten Zeile zur zweiten, also das Dipolglied dividiert mit dem Anisotropiegliede, wenn wir (13) berücksichtigen,

$$\frac{h\nu}{kT} \sim 10^2.$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Erfahrung gut überein. In der Wirklichkeit ist es etwas kleiner, weil es viel mehr schnelle wie langsame Frequenzen gibt; bei zweiatomigen Molekeln kommt noch dazu, daß diese ein sehr kleines Dipolmoment haben.

Wenn wir aber (6) nach (15) in zwei Teile spalten, also in der optischen Polarisierbarkeit die schnellen von den langsamen Frequenzen trennen, so wird das Verhältnis der Größenordnungen

$$\frac{\nu_r}{\nu_e} \sim 10^{-2},$$

wo ν_r die langsamen und ν_e die schnellen Frequenzen bedeuten. Die Berücksichtigung dieser Glieder in der optischen Polarisierbarkeit, die von den reinen Rotationsfrequenzen herrühren, ist auch schon darum nicht gerechtfertigt, weil, wie es allgemein bekannt ist, die reinen Rotationsübergänge auf die im sichtbaren Gebiet gemessenen Dispersionserscheinungen keinen bemerkbaren Einfluß ausüben[1]). Ganz neuerdings haben L. R. Ingersoll und U. R. Winch[2]) den Kerreffekt im Ultraroten beobachtet. In diesem

[1]) Z. B. van Vleck, l. c. S. 42.

[2]) L. R. Ingersoll u. W. R. Winch, Phys. Rev. **42**, 909, 1932.

Falle werden die reinen Rotationsfrequenzen in der optischen Polarisierbarkeit auch einen bemerkbaren Einfluß auf die Doppelbrechung ausüben. Doch da sich diese Messungen auf Flüssigkeiten beziehen, ist die Theorie hier noch nicht anwendbar.

§ 2. In (14) führen wir ein molekelfestes Koordinatensystem ein, um die Korrespondenz mit (8) anschaulich darzulegen. Die Richtungskosinus der zwei Koordinatensysteme aufeinander bezeichnen wir mit φ_{lk}, wo die ersten Indizes sich auf das molekelfeste, die zweiten auf das raumfeste Koordinatensystem beziehen. Statt der Quantenzahl n, die alle schnellen Frequenzen bedeutet, schreiben wir jetzt explizite die die Elektronenniveaus bezeichnende Quantenzahl l und die Oszillationsquantenzahl ν ein. Die Eigenfunktionen der Molekel können wir mit großer Annäherung in das Produkt der Eigenfunktionen der Elektronenniveaus, der Oszillation und der Rotation aufspalten:

$$\psi(l\,\nu\,j\,m) = f_l \omega_\nu \Theta^j_m.$$

Nach der Definition von P ist:

$$P_{0z}(n\,j\,m;\; n'\,j'\,m') = \iint \psi(l\,\nu\,j\,m) \sum e\,z\,\psi(l'\,\nu'\,j'\,m')^*\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\omega, \qquad (16)$$

wo $\mathrm{d}\tau$ ein Raumelement in einem zum molekelfesten System gehörenden Konfigurationsraum und $\mathrm{d}\omega$ ein Element der Einstellung der Molekel zum raumfesten Koordinatensystem ist. In (16) müssen wir jetzt Σez mit Hilfe der molekelfesten Koordinaten $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ und der Winkel φ_{lk} ausdrücken:

$$\sum ez = \varphi_{13} \sum e\bar{x} + \varphi_{23} \sum e\bar{y} + \varphi_{33} \sum e\bar{z} + \varphi_{33}\mu. \qquad (17)$$

μ bedeutet das konstante Dipolmoment der Molekel, das aus Symmetriegründen mit der Achse des zweiatomigen Moleküls zusammenfällt, die wir auch als $\bar{z}$-Achse des molekelfesten Koordinatensystems wählen.

(17) in (16) eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned}\iint \psi(l\,\nu\,j\,m) \sum e\,z\,\psi(l'\,\nu'\,j'\,m)^*\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\omega &= \int \Theta^j_m \varphi_{13} \Theta^{j'*}_m\,\mathrm{d}\omega \cdot \int f_l \omega_\nu \sum e\bar{x} f^*_{l'} \omega^*_{\nu'}\,\mathrm{d}\tau \\ &+ \int \Theta^j_m \varphi_{23} \Theta^{j'*}_m\,\mathrm{d}\omega \cdot \int f_l \omega_\nu \sum e\bar{y} f^*_{l'} \omega^*_{\nu'}\,\mathrm{d}\tau + \int \Theta^j_m \varphi_{33} \Theta^{j'*}_m\,\mathrm{d}\omega \cdot \int f_l \omega_\nu \sum e\bar{z} f^*_{l'} \omega^*_{\nu'}\,\mathrm{d}\tau \\ &+ \int \Theta^j_m \varphi_{33} \Theta^{j'*}_m\,\mathrm{d}\omega \cdot \mu \int f_l f^*_{l'} \omega_\nu \omega^*_{\nu'}\,\mathrm{d}\tau. \qquad (18)\end{aligned}$$

Das letzte Glied können wir aber aus unseren Betrachtungen ausschließen, weil es nur dann von Null verschieden ist, wenn $l = l'$ und $\nu = \nu'$, das ist aber der Fall der reinen Rotationsübergänge. In der Formel der optischen Polarisierbarkeit kommt aber dann die reine Rotationsfrequenz im Zähler

vor und darum kann man diese Glieder neben solchen, die mit Elektronensprungs- und Oszillationsfrequenzen multipliziert sind, vernachlässigen. Im Ausdruck der statischen Polarisierbarkeit haben wir die entsprechenden reinen Rotationsglieder, die in diesem Falle eben sehr groß sind, da die Frequenzen im Nenner allein stehen, schon zum Dipolglied hinübergezogen.

Die Hauptachsentransformation der Polarisierbarkeiten ist im Falle der zweiatomigen Molekel besonders einfach, denn als eine Achse können wir die geometrische Achse der zweiatomigen Molekel wählen; dann verschwinden bei der Berechnung von P^2_{0z} diese bilinearen Glieder, bei denen die $\bar{z}$-Komponente des Momentes mit der $\bar{x}$- oder $\bar{y}$-Komponente multipliziert ist, weil ein Moment in der Richtung der $\bar{z}$-Achse nur dann entsteht, wenn l sich nicht ändert, ein Moment senkrecht zur $\bar{z}$-Achse nur dann, wenn es sich mit ± 1 ändert; also ist der eine Faktor immer gleich Null. Das molekelfeste Koordinatensystem ist aber jetzt noch um die geometrische Achse der Molekel frei drehbar, darum verschwindet auch das bilineare Glied zwischen der $\bar{x}$- und $\bar{y}$-Achse. Wenn wir noch $\int \Theta^j_m \varphi_{lk} \Theta^{j'*}_m \mathrm{d}\omega$ mit $\varphi_{lk}(j\,m;\,j'\,m)$ und $\int f_l \omega_r \sum e\,\bar{q}\, f^*_{l'} \omega^*_{r'} \mathrm{d}\tau$ mit $p_q(n\,n')$ bezeichnen und statt $\nu(n'j';\,nj)$ angenähert $\nu(n'n)$ schreiben, weil die Rotationsfrequenzen im Verhältnis zu den Elektronensprungs- und Oszillationsfrequenzen sehr klein sind, so haben wir für die optische Polarisierbarkeit:

$$\frac{1}{h}\sum_{n'j'}^{\pi}\frac{2\,\nu_0(n'j';nj)\,|\,P_{0z}(nj\,m;n'j'\,m)\,|^2}{\nu_0^2(n'j';nj)-\nu^2} = \frac{1}{h}\sum_{n'}\frac{2\,\nu_0(n'n)\,|\,p_{\bar{x}}(n\,n')\,|^2}{\nu_0^2(n'n)-\nu^2}$$

$$\cdot\sum_{j'}|\,\varphi_{13}(j\,m;\,j'm)\,|^2 + \frac{1}{h}\sum_{n'}\frac{2\,\nu_0(n'n)\,|\,p_{\bar{y}}(n'n)\,|^2}{\nu_0^2(n'n)-\nu^2}\sum_{j'}|\,\varphi_{23}(j\,m;j'm)\,|^2$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'}\frac{2\,\nu_0(n'n)\,|\,p_{\bar{z}}(n\,n')\,|^2}{\nu_0^2(n'n)-\nu^2}\sum_{j'}|\,\varphi_{33}(j\,m;j'm)\,|^2. \qquad (19)$$

$$\frac{1}{h}\sum_{n'}\frac{2\,\nu_0(n'n)\,|\,p_{\bar{x}}(n\,n')\,|^2}{\nu_0^2(n'n)-\nu^2}$$

ist der quantenmechanische Ausdruck für die optische Polarisierbarkeit parallel der $\bar{x}$-Achse im molekelfesten System, den wir mit β_1 bezeichnen werden nach Analogie der entsprechenden klassischen Größe b_1. Eine ganz analoge Bedeutung haben β_2 und β_3. Die Transformation der statischen Polarisierbarkeit ist ganz analog, die entsprechenden auf das molekelfeste System bezogenen Ausdrücke seien α_1, α_2 und α_3. Bei der zweiatomigen Molekel ist $\beta_1 = \beta_2$ und $\alpha_1 = \alpha_2$. Das Dipolmoment hat im raumfesten System nur eine Komponente, in Richtung der $\bar{z}$-Achse.

Mit Hilfe dieser Umformungen lautet (14) folgendermaßen[1]):

$$[n_z - n_x] = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_{j\,m} e^{-\frac{W_0(n\,j)}{k\,T}} \Big[\frac{1}{k^2 T^2} \mu^2 \sum_{j'} |\varphi_{33}(j\,m; j'm)|^2$$

$$+ \frac{1}{kT}\Big(\alpha_1 \sum_{j'} |\varphi_{13}(jm; j'm)|^2 + \alpha_2 \sum_{j'} |\varphi_{23}(jm; j'm)|^2 + \alpha_3 \sum_{j'} |\varphi_{33}(jm; j'm)|^2\Big)\Big]$$

$$\cdot \Big\{\beta_1 \sum_{j'} |\varphi_{13}(jm; j'm)|^2 + \beta_2 \sum_{j'} |\varphi_{23}(jm; j'm)|^2 + \beta_3 \sum_{j'} |\varphi_{33}(jm; j'm)|^2$$

$$- \beta_1 \sum_{j'm'} |\varphi_{11}(jm; j'm')|^2 - \beta_2 \sum_{j'm'} |\varphi_{21}(jm; j'm')|^2 - \beta_3 \sum_{j'm'} |\varphi_{31}(jm; j'm')|^2\Big\}. \quad (20)$$

Wenn wir die Multiplikationen ausführen, entstehen Summen von der folgenden Form:

$$\sum_m \Big\{ \sum_{j'm'} |\varphi_{ij}(j\,m; j'\,m')|^2 \cdot \sum_{j'm'} |\varphi_{kl}(j\,m; j'\,m')|^2 \Big\}. \quad (21)$$

Nach den Regeln der Matrizenmultiplikation ist aber

$$\sum_{j'm'} |\varphi_{il}(j\,m; j'\,m')|^2 = \sum_{j'm'} \varphi_{il}(j\,m; j'\,m')\, \varphi_{il}(j'\,m'; j\,m) = \varphi^2_{il}(j\,m; j\,m)$$

(21) ist also gleich

$$\sum_m \varphi^2_{ij}(j\,m; j\,m)\, \varphi^2_{kl}(j\,m; j\,m).$$

Solche Ausdrücke sind aber zu dem Zustande j gehörende Relativinvarianten, in unserem Fall Drehinvarianten, sind also unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems, da

$$\sum_m \varphi^2_{ij}(j\,m; j\,m)\, \varphi^2_{kl}(j\,m; j\,m) = \text{Spur}\,(\varphi^{(jj)}_{ij}\, \varphi^{(jj)}_{kl}) \quad (22)$$

die Diagonalsumme der zu (jj) gehörenden Unterdeterminante ist und einer Drehung des Koordinatensystems eine unitäre Transformation der Unterdeterminante der magnetischen Quantenzahlen entspricht, gegenüber der die Spur invariant ist[2]). Unter dem Summenzeichen kommt darum nur ein Summationsindex vor, weil der eine Faktor hier immer aus einer z-Komponente entstanden ist und darum immer $m = m'$ sein muß. Dieses Resultat bedeutet also, daß die obige Summe dasselbe Resultat ergibt, wie das entsprechende Produkt der Richtungscosinus klassisch über alle

[1]) Bei z-Komponenten ist $m' = m$ und bei x-Komponenten ist $m' = m \pm 1$, darum steht nur bei den letzteren m' unter dem Summenzeichen.

[2]) Z. B. M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Kap. 4, § 20 und 30.

möglichen Orientierungen des molekelfesten Koordinatensystems relativ zum raumfesten gemittelt. Also

$$\sum_m \varphi^2_{ij}(jm;jm)\,\varphi^2_{kl}(jm;jm) = (2j+1)\,\overline{\overline{\varphi^2_{ij}\,\varphi^2_{kl}}},$$

wobei das zweimalige Überstreichen klassische Mittelwerte bedeutet. Der Faktor $2j+1$ rührt daher, daß die Summe nach m entsprechend der möglichen Orientierungen aus $2j+1$ Gliedern besteht.

Die klassischen Mittelwerte sind bekanntlich die folgenden[1]):

$$\overline{\overline{\varphi^4_{ij}}} = \frac{1}{5}, \quad \overline{\overline{\varphi^2_{ij}\,\varphi^2_{il}}} = \frac{1}{15} \quad \text{und} \quad \overline{\overline{\varphi^2_{ij}\,\varphi^2_{kl}}} = \frac{2}{15},$$

und in (20) eingesetzt:

$$[n_z - n_x] = \frac{\pi N E^2}{S_0\, n} \sum_j e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} (2j+1) \left\{ \frac{1}{k^2T^2}\,\frac{2}{15}\,\mu^2(\beta_3-\beta_2) + \frac{1}{kT}\,\frac{2}{15}(\alpha_2-\alpha_3)(\beta_2-\beta_3) \right\}.$$

Da aber

$$S_0 = \sum_j (2j+1)\, e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}}$$

ist, so können wir damit kürzen und erhalten

$$n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{\bar{n}} \left\{ \frac{2}{15}\,\frac{1}{k^2T^2}\,\mu^2(\beta_3-\beta_2) + \frac{2}{15}\,\frac{1}{kT}(\alpha_2-\alpha_3)(\beta_2-\beta_3) \right\} \quad (23)$$

in voller Übereinstimmung mit der klassischen Formel (8).

§ 3. Die in E quadratischen Glieder, die wir durch die Reihenentwicklung des Boltzmannfaktors erhalten haben, ergeben schon vollständig das klassische Resultat, wie es auch zu erwarten war, da die Langevin-Born-Ganssche Orientierungstheorie nur die Energieänderungen im elektrischen Felde berücksichtigt hat, nicht aber die der Resonanzfrequenzen und Polarisationen. Da aber andererseits die klassische Theorie mit der Erfahrung nach den eingangs zitierten Zusammenfassungen sehr gut übereinstimmt, so ist zu erwarten, daß die übrigen Glieder der Reihenentwicklungen, also die von den Frequenzen und Polarisationen herrührenden Glieder nur von einer sehr untergeordneten Bedeutung sein werden.

Die Frequenzen im konstanten elektrischen Felde ändern sich infolge des Starkeffektes. In der Formel der optischen Polarisierbarkeit ist mit den Frequenzen im Zähler multipliziert, und außerdem kommt im Nenner

[1]) Z. B. J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. S. 47 und 48.

die Differenz der Quadrate der eigenen und der aufgezwungenen Frequenz vor. Wenn wir daher $\nu(s's) = \nu_0(s's) + \nu_1(s's)E + \nu_2(s's)E^2 \ldots$ einsetzen und dann die optische Polarisierbarkeit nach E in Reihe entwickeln, die wir mit dem quadratischen Gliede abbrechen, so entstehen die folgenden Ausdrücke[1]):

$$\frac{4\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \Big\{ -\Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2)\nu_2(s's)|P_{0z}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots\Big] + \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)(\nu_0^2(s's) + 3\nu^2)\nu_1^2(s's)|P_{0z}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^3} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots\Big]\Big\}, \quad (24)$$

deren Größenordnung im Verhältnis zum Anisotropiegliede gleich

$$\frac{kT}{h\nu} \sim 10^{-2}$$

ist, die man also vernachlässigen kann. Diese Frequenzverschiebungen infolge des Starkeffektes sind bei den hier benutzten Feldintensitäten übrigens nie von einer höheren Größenordnung wie die Rotationsfrequenzen und können darum mit demselben Rechte neben den Elektronen- und Oszillationsfrequenzen vernachlässigt werden.

Schwieriger ist die Frage der von der Entwicklung der Polarisation im elektrischen Felde herrührenden Glieder. Wenn man $P(ss') = P_0(ss') + P_1(ss')E + P_2(ss')E^2 \ldots$ setzt, erhält man das zusätzliche Glied[2])

$$\frac{4\pi N E^2}{h S \bar{n}} \sum e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \Big\{ \sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)\{|P_{1z}(ss')|^2 + P_{0z}(ss')P_{2z}(s's) + P_{0z}(s's)P_{2z}(ss')\}}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big\}. \quad 25)$$

Nach der Störungstheorie ist

$$P_{1q}(ss') = -\sum_{s''} \Big(\frac{P_{0z}(ss'')P_{0q}(s''s')}{h\nu_0(ss'')} - \frac{P_{0q}(ss'')P_{0z}(s''s')}{h\nu_0(s''s')} \Big) \quad (26)$$

und

$$\begin{aligned} P_{2q}(ss') = &\sum_{s''s'''} \frac{P_{0q}(ss'')P_{0z}(s''s''')P_{0z}(s'''s')}{h^2\nu(s''s')\nu(s'''s')} - \sum_{s''s'''} \frac{P_{0z}(ss''')P_{0z}(s'''s'')P_{0q}(s''s')}{h^2\nu(ss'')\nu(ss''')} \\ &- \sum_{s''} \frac{P_{0q}(ss'')P_{0z}(s''s')P_{0z}(s's)}{h^2\nu^2(s''s')} + \sum_{s''} \frac{P_{0z}(ss'')P_{0z}(s''s'')P_{0q}(s''s')}{h^2\nu^2(ss'')} \\ &+ \sum_{s''s'''} \frac{P_{0z}(ss'')P_{0z}(s''s''')P_{0q}(s'''s')}{h^2\nu(ss'')\nu(s''s''')} - \sum_{s''s'''} \frac{P_{0z}(ss'')P_{0q}(s''s''')P_{0z}(s'''s')}{h^2\nu(ss'')\nu(s'''s')}. \quad (27) \end{aligned}$$

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **47**, 702, 1928, Formel (21), siebente und achte Zeile, und Th. Neugebauer, l. c., Formel (45), sechste und siebente Zeile.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **47**, 702, 1928, Formel (21), fünfte Zeile, u. Th. Neugebauer, l. c., Formel (45), vierte Zeile.

Hier ist zu beachten, daß in einigen Gliedern der obigen Formeln im Nenner das Produkt von zwei reinen Rotationsfrequenzen stehen kann. Solche Glieder sind aber, wie eine einfache Abschätzung zeigt, von der gleichen Größenordnung wie das Dipolglied. Auf diese Tatsache hat zuerst R. de L. Kronig hingewiesen. Andererseits aber müßte dann die klassische Theorie ganz unrichtige Resultate ergeben, und das ist nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich. Dem Satze der spektroskopischen Stabilität wiederspricht auch vollständig dieses Ergebnis, nach dem Effekte, die infolge nach der magnetischen Quantenzahl genommenen Summen von Quadraten der Momente in einem Kraftfeld auftreten, nur bei extrem hohen Feldstärken bemerkbar beeinflußt werden sollten; sie können also unmöglich von derselben Größenordnung sein als die, welche von Energieverschiebungen verursacht werden. In (23) müßten dann die numerischen Faktoren sich ändern, wenn wir das von den Polarisationsänderungen stammende Glied dazuaddieren würden, und eben das schließt der spektroskopische Stabilitätssatz aus.

Mathematisch kann man ganz allgemein den Satz der spektroskopischen Stabilität so ausdrücken[1]):

$$\sum_{m\,m'} |f(n\,m;\,n'm')|^2 = \sum_{m\,m'} |f_0(n\,m;\,n'\,m')|^2,$$

wo f_0 irgendeine ungestörte Funktion ist und f der entsprechende gestörte Wert derselben. Diese Formel ist der Formel (22) ganz analog, mit dem Unterschiede, daß es sich hier um eine Transformation der Unterdeterminante infolge einer Störung handelt; dort dagegen um eine Transformation infolge einer räumlichen Drehung des Koordinatensystems. In beiden Fällen benutzen wir die Invarianz der Spur. In unserem Problem wählen wir als f die Polarisation $P_q(njm;\,n'j'm')$, dann ist also:

$$\sum_{m\,m'} |P_{0\,q}(n\,j\,m;\,n'\,j'\,m')|^2 = \sum_{m\,m'} |P_q(n\,j\,m;\,n'\,j'\,m')|^2.$$

Und daraus folgt:

$$\sum_{m}\sum_{m'j'n'} \frac{\nu_0(nj;n'j')|P_{0q}(njm;n'j'm')|^2}{\nu_0^2(n\,j;\,n'j') - \nu^2} = \sum_{m}\sum_{m'j'n'} \frac{\nu_0(nj;n'j')|P_q(njm;n'j'm')|^2}{\nu_0^2(n\,j;\,n'j') - \nu^2}.$$

Damit ist also bewiesen, daß wir die von der Reihenentwicklung der Polarisation herrührenden Glieder vernachlässigen können.

Wenn die Molekel eine lineare elektrische Aufspaltung im Grundzustande besitzt, also nicht in einem Σ-Zustande ist, dann kommen in der

[1]) Z. B. J. H. van Vleck, l. c., S. 139.

Entwicklung nach dem konstanten elektrischen Felde auch solche Glieder vor, in denen das erste Glied der Reihenentwicklung der Polarisation und der Frequenz mit dem ersten Gliede der Reihenentwicklung der Energieniveaus multipliziert ist[1]):

$$\frac{4\pi NE^2}{hS_0\bar{n}}\sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}}\left|\frac{W_{1s}}{kT}\left[\sum_{s'}^{\pi}\frac{\left(\nu_0^2(s's)+\nu^2\right)\nu_1(s's)\,|P_{0z}(ss')|^2}{\left(\nu_0^2(s's)-\nu^2\right)^2}-\sum_{s'}^{''}\cdots\right]\right.$$
$$\left.-\frac{W_{1s}}{kT}\left[\sum_{s'}^{\pi}\frac{\nu_0(s's)\{P_{0z}(ss')P_{1z}(s's)+P_{0z}(s's)P_{1z}(ss')\}}{\nu_0^2(s's)-\nu^2}-\sum_{s'}^{''}\cdots\right]\right|.$$

Die in den eckigen Klammern stehenden Ausdrücke sind dieselben, welche in der Formel des linearen Kerreffektes vorkommen. Ihr Verschwinden läßt sich auch geradeso beweisen. Die erste Zeile verschwindet wegen der Symmetrie des linearen Starkeffektes, da gleich große Frequenzänderungen verschiedenen Vorzeichens vorkommen. Das Verschwinden der zweiten Zeile ist auch gleich zu erkennen, wenn man P_1 aus (26) einsetzt, da gleich große Glieder mit verschiedenem Vorzeichen entstehen[2]).

Außerdem entsteht noch ein quadratisches Glied, in dem $\nu_1(s's)$ mit $P_1(ss')$ multipliziert ist; dieses kann man auch einerseits infolge der Kleinheit von $\nu_1(s's)$, andererseits infolge des spektroskopischen Stabilitätssatzes vernachlässigen.

Damit ist es also vollständig bewiesen, daß die klassische Theorie mit den in der Quantenmechanik üblichen Definitionen der Polarisierbarkeiten in einem molekelfesten Koordinatensystem auch nach der neuen Theorie richtig ist. Die nicht von den Energieverschiebungen herrührenden Glieder der Reihenentwicklung, deren Größenordnung nach unserer Abschätzung nur das 10^{-2}fache des Anisotropiegliedes erreicht, können nur dann von Bedeutung sein, wenn sowohl das Dipolglied wie das Anisotropieglied verschwinden würden; bei zweiatomigen Molekeln ist das jedoch nicht möglich, da diese nicht kugelsymmetrisch sein können[3]).

In den bisherigen Rechnungen haben wir immer angenommen, daß bei normaler Temperatur mit großer Annäherung alle Molekeln im Grundzustande der Elektronen- und Oszillationsniveaus sind; wenn aber das nicht der Fall ist, so gehört zu jedem solchen Niveau eine Polarisierbarkeit und

---

[1]) R. de L. Kronig, l. c., Formel (21), dritte und vierte Zeile, und Th. Neugebauer, l. c., Formel (45), zweite und dritte Zeile.

[2]) Geradeso kann man auch das Verschwinden dieser Glieder im Falle der mehratomigen Molekel beweisen. In l. c. ist nur das angenäherte Verschwinden hergeleitet.

[3]) Vgl. l. c., S. 409.

ein Dipolmoment. Dann muß man zu (23) analoge Ausdrücke, multipliziert mit dem entsprechenden Boltzmannfaktor, summieren. Also

$$n_s - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_n e^{-\frac{W_0(n)}{kT}} \left\{ \frac{2}{15} \frac{1}{k^2 T^2} \mu(n) [\beta_3(n) - \beta_2(n)] + \frac{2}{15} \frac{1}{kT} [\alpha_2(n) - \alpha_3(n)] [\beta_2(n) - \beta_3(n)] \right\},$$

wo

$$S_0 = \sum_n e^{-\frac{W_0(n)}{kT}},$$

ist. Das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit sind hier Funktionen der Quantenzahl n. Die Bedeutung der höheren Niveaus sieht man, wenn man die entsprechenden Boltzmannfaktoren vergleicht. Das Verhältnis der Zahl der Molekeln im Grundzustande und im ersten angeregten Oszillationsniveau ist

$$e^{-\frac{W_0(n') - W_0(n)}{kT}}$$

und der größte mögliche Wert dieser Formel bei den meisten zweiatomigen Molekeln wird von der Größenordnung 10^{-2} sein. Die Molekeln im Grundzustande sind also in so überwiegender Mehrzahl vorhanden, daß daneben die Wirkung der angeregten bei der heutigen Genauigkeit der Messungen zu vernachlässigen ist. Eine Bedeutung können vielleicht diese angeregten Zustände bei den kugelsymmetrischen mehratomigen Molekeln haben, bei denen im Grundzustande so das Dipol- wie das Anisotropieglied verschwindet und für den doch noch vorhandenen sehr kleinen Kerreffekt teilweise vielleicht auch die angeregten Molekeln verantwortlich gemacht werden können.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Februar 1933.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Magnetostriktion. III.

Von **Alfred Schulze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1933.)

Nachweis der Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen Magnetostriktion und dem Quadrat der Magnetisierungsintensität an Eiseneinkristallen, an ein- und polykristallinem Nickel sowie an Legierungen.

In neuester Zeit sind von verschiedenen Seiten Theorien entwickelt worden, die es gestatten, die Magnetostriktion eines ferromagnetischen Werkstoffs für verschiedene Magnetisierungsintensitäten so zu berechnen, daß sie sich den experimentell gefundenen Werten einigermaßen anpaßt. Untersuchungen in dieser Richtung liegen vor allem von R. Becker[1]), ferner von Akulov[2]), Heisenberg[3]) und von Gans und v. Harlem[4]) vor. Aus den Theorien von Becker sowohl wie von Akulov ergeben sich für die Magnetostriktion (Jouleeffekt) Formeln, die eine Proportionalität von $\Delta l/l$ mit dem Quadrat der Magnetisierungsintensität erkennen lassen. Diese Beziehung dürfte auch in dem Beobachtungsmaterial, das im folgenden gebracht und besprochen werden soll, eine gewisse Bestätigung erfahren.

Zweck der vorliegenden Arbeit[5]) ist es aber vor allem, auf eine Beziehung zwischen der Magnetostriktion und der Magnetisierungsintensität hinzuweisen, die derjenigen vollkommen analog ist, welche von Gerlach[6]) für die Änderung des elektrischen Widerstandes im longitudinalen Magnetfeld gefunden ist. Es ergibt sich hierbei also die Tatsache, daß sich die Länge im Magnetfeld nach dem gleichen Gesetz ändert, wie der elektrische Widerstand. Es soll dies im folgenden zunächst an Eiseneinkristallen, ferner an einkristallinem und polykristallinem Nickel, sowie an einigen ferromagnetischen Legierungen gezeigt werden.

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930; R. Becker u. M. Kersten, ebenda **64**, 660, 1930; M. Kersten, ebenda **71**, 553, 1931.

[2]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1929; **78**, 801, 1932.

[3]) W. Heisenberg, ebenda **69**, 287, 1931.

[4]) R. Gans u. J. v. Harlem, Ann. d. Phys. **16**, 162, 1933.

[5]) Frühere Arbeiten: A. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 448, 1928; Ann. d. Phys. **11**, 937, 1931.

[6]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **59**, 847, 1930; W. Gerlach u. K. Schneiderhan, Ann. d. Phys. **6**, 772, 1930; W. Gerlach, ebenda **8**, 649, 1931; K. Schneiderhan, ebenda **11**, 385, 1931; W. Gerlach, ebenda **12**, 849, 1932.

I. Eisen. Messungen der Magnetostriktion und der Magnetisierungsintensität von Eiseneinkristallen, wie sie von Honda[1]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt sind, sollen den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden. In Fig. 1 sind für die [111]-Richtung die $\Delta l/l$-Werte in Abhängigkeit von dem Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität $J = I/I_\infty$ dargestellt. Hiernach ist die Magnetostriktion zunächst in dem Bereich kleiner Magnetisierungsintensitäten Null, um oberhalb einer gewissen Magnetisierung (J_0) negative Werte anzunehmen und geradlinig bis zum Sättigungswert zu verläufen: In diesem Gebiet ist also die magnetische Längenänderung dem Quadrat der Magnetisierungsintensität proportional. Es muß somit die Gleichung bestehen:

$$\frac{\Delta l}{l} = C\,(J^2 - J_0^2),$$

wobei C ein Proportionalitätsfaktor ist. Es ist dies, wie bereits angedeutet, eine entsprechende Gleichung, wie sie Gerlach (l. c.) für die magnetische Widerstandsänderung gefunden hat. Unabhängig von jeder Theorie folgt hieraus die eine Tatsache, daß *die Magnetostriktion sich nach demselben Gesetz im Magnetfeld ändert wie der elektrische Widerstand.*

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt Gerlach nun an, daß eine „Magnetisierung" sich ganz generell aus zwei Teilen zusammensetzt; und zwar solange das äußere Feld dazu dient, die an sich vorhandene spontane Magnetisierung (bzw. ihre in die Feldrichtung fallende Komponente) bemerkbar zu machen, tritt keine Widerstandsänderung ein, da ja an der inneren Orientierung nichts geändert wird. Wenn das äußere Feld aber die Richtung der spontanen Magnetisierung ändert, also eine ihrer Komponente J_0 in die Feldrichtung übersteigende Magnetisierung J erzeugt, so tritt eine zu $(J^2 - J_0^2)$ proportionale Widerstandszunahme ein. Die longitudinale Magnetisierung erfolgt dann durch kontinuierliches Eindrehen der Momentachsen in die Feldrichtung (Drehprozesse).

Allerdings treten gerade in dem Gebiet kleiner Magnetisierungsintensitäten sowohl bei der Änderung des elektrischen Widerstandes im longitudinalen Magnetfeld (magnetische Widerstandsänderung) als auch — wie wir später sehen werden — bei der Magnetostriktion Abweichungen von der Nullachse auf; doch liegt für die [111]-Richtung des Eisenkristalls, wie die Fig. 1 zeigt, geradezu der Idealfall vor.

---

[1]) K. Honda u. J. Masiyama, Sc. Rep. Tohôku Univ. **15**, 755, 1926; K. Honda u. S. Kaya, ebenda **15**, 721, 1926.

Auch in der [100]-Richtung eines Eisenkristalls, bei der die $\Delta l/l$-Werte (im Gegensatz zu der [111]-Richtung) positiv sind (siehe Fig. 2), dürfte der geradlinige Verlauf nicht zu verkennen sein; in diesem Falle ist der J_0-Wert sehr klein.

In der dritten ausgezeichneten Kristallrichtung [110] hat die Magnetostriktionskurve einen anderen Verlauf (siehe Fig. 3). Sie besitzt im Bereich kleiner Magnetisierungsintensitäten positive $\Delta l/l$-Werte, um bei höherer Magnetisierung zu negativen Werten überzugehen. Es ist also in diesem Falle, ebenso wie bei polykristallinem Eisen, ein Villarischer Punkt vorhanden. Bei der Darstellung der Magnetostriktion in Abhängigkeit von J^2 sieht

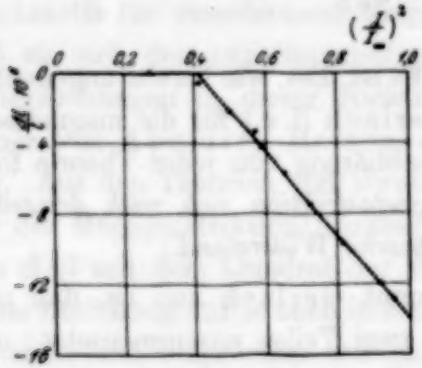


Fig. 1.
Magnetostriktion des Eiseneinkristalls in der [111]-Richtung in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

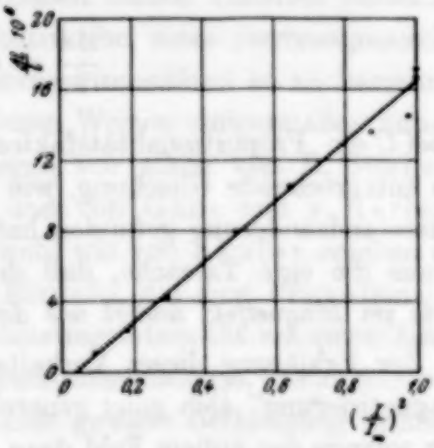


Fig. 2.
Magnetostriktion des Eiseneinkristalls in der [100]-Richtung in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

man, daß oberhalb des Villarischen Punktes (J_0) die $\Delta l/l$-Werte geradlinig verlaufen. Die Erklärung für das abweichende Verhalten unterhalb des Villarischen Punktes muß vorläufig noch offen bleiben.

II. Nickel. Um die obige Beziehung zwischen Magnetostriktion und Magnetisierungsintensität am *Nickel* zu prüfen, soll zunächst wieder ein *Einkristall* gewählt werden. Diesbezügliche Messungen sind von Masiyama[1]) und von Kaya[2]) ausgeführt worden. Am geeignetsten erscheint die [100]-Richtung, da die Magnetostriktion des Einkristalls in dieser Richtung bei weitem am größten ist. Auf die anderen Kristallrichtungen einzugehen, erübrigt sich, da der Kurvencharakter in allen Fällen der gleiche ist.

---

[1]) Y. Masiyama, Sc. Rep. Tohôku Univ. **17**, 945, 1928.
[2]) S. Kaya, ebenda **17**, 639, 1928.

Die graphische Darstellung der Magnetostriktion des Nickeleinkristalls in der [100]-Richtung in Abhängigkeit von (I/I_∞) — siehe Fig. 4 — läßt erkennen, daß in dem Gebiet höherer Magnetisierung der Verlauf der $\Delta l/l$-Kurve geradlinig ist, und somit auch hier die quadratische Beziehung ihre Gültigkeit hat. In dem Bereich kleiner Magnetisierung treten Abweichungen, wie sie auch Gerlach und seine Mitarbeiter (l. c.) bei der magnetischen Widerstandsänderung gefunden haben, auf. Über die Gründe für dieses eigenartige Verhalten kann man vorläufig wenig aussagen.

Einen ganz analogen Verlauf finden wir auch beim *polykristallinen Nickel*. Als Beispiele sind zwei Nickelproben gewählt, über deren magneto-

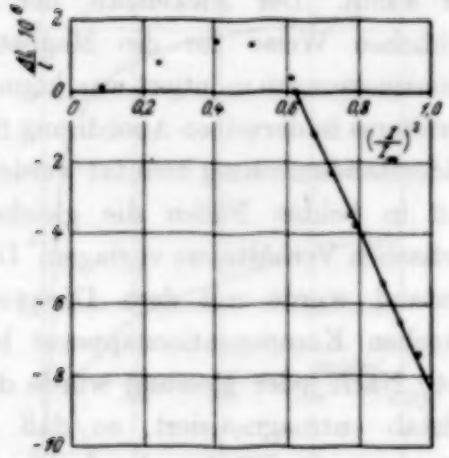


Fig. 3.
Magnetostriktion des Eiseneinkristalls in der [110]-Richtung in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

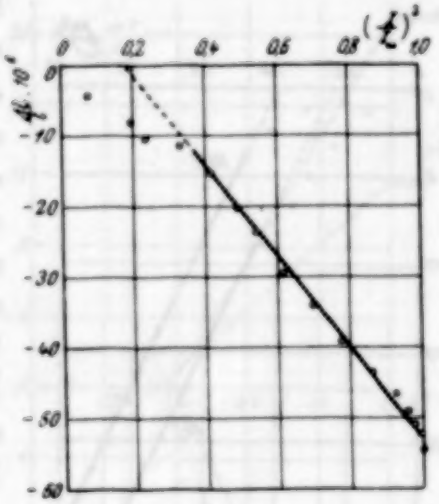


Fig. 4.
Magnetostriktion des Nickeleinkristalls in der [100]-Richtung in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

striktives Verhalten bereits ausführlich berichtet ist[1]). Es sind die Nickelstäbe Ni I und Ni III, aus dem gleichen Material hergestellt, von denen Ni I ein hartgezogener Stab (Koerzitivkraft $\mathfrak{H}c = 27{,}3$ Ørsted) ist, während Ni III weich geglüht ($\mathfrak{H}c = 1{,}4$ Ørsted) ist. Die graphische Darstellung findet sich in Fig. 5. Man ersieht hieraus zugleich, daß die J_0-Werte in starkem Maße von der Struktur des Materials abhängig sind; und zwar ist J_0 um so kleiner, je härter das Material ist. Auch dies aus den Magnetostriktionsmessungen folgende Resultat steht in vollem Einklang mit den Versuchsergebnissen Gerlachs. Die C-Werte sind für die beiden Nickelproben Ni I und Ni III die gleichen, da die beiden Magnetostriktionsgeraden parallel verlaufen.

[1]) A. Schulze, Ann. d. Phys. **11**, 937, 1931.

Wenn sich nun wirklich die Länge im Magnetfeld nach demselben Gesetz ändert wie der elektrische Widerstand, muß sich aus den beiden Eigenschaftskurven derselbe Wert der Magnetisierungsintensität J_0 ergeben, oberhalb dessen die obige Beziehung ihre Gültigkeit besitzt. Um dies nachzuprüfen, wurden an einem vakuumgeschmolzenen Reinnickelstab[1]) (mit einem Zusatz von etwa 0,5% Mangan) sowohl Messungen der Magnetostriktion als auch der magnetischen Widerstandsänderung ausgeführt.

An Stelle des Rotationsellipsoids wurde ein Kegelstab verwendet, der nach den Angaben von Herrn Dr. Steinhaus hergestellt war. Seine Länge betrug 26 cm und der größte Durchmesser 4 mm. Der Nickelstab, der in der üblichen Weise für die Magnetostriktionsmessungen montiert war, konnte ohne weiteres in derselben Anordnung für die Widerstandsmessung benutzt werden, so daß in beiden Fällen die gleichen magnetischen Verhältnisse vorlagen. Der Widerstand wurde mit dem Diesselhorstschen Kompensationsapparat bestimmt. Nach jeder Messung wurde der Nickelstab entmagnetisiert, so daß es sich stets um die Wiedergabe der jungfräulichen Kurve handelt.

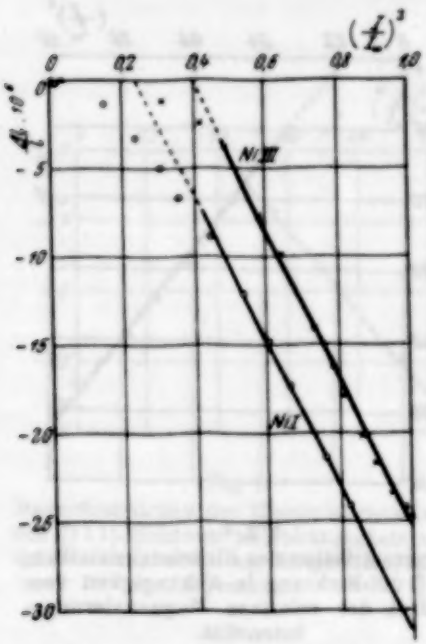


Fig. 5.
Magnetostriktion der Nickelstäbe Ni I und Ni III in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

Der Nickelstab wurde in zwei verschiedenen Zuständen untersucht, und zwar zuerst im harten (gewalzt und gehämmert) und dann im weichen Zustand, der durch dreistündiges Glühen im Vakuum bei 860° C mit darauffolgender rascher Abkühlung erhalten wurde. Zur Charakterisierung der beiden Zustände sind die Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ und der Sättigungswert $4\pi J_\infty$ (nach Messungen des magnetischen Laboratoriums der Reichsanstalt) sowie der spezifische Widerstand σ bei 20° C bestimmt; ihre Werte finden sich in der Tabelle 1.

[1]) Dieser ist in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. Rohn in Hanau (Heraeus-Vakuumschmelze) zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 1.

Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des vakuumgeschmolzenen Nickels.

	$\mathfrak{H}_c$ Ørsted	$4\pi J_\infty$ Gauß	$\sigma_{20} \cdot 10^6$ [$\Omega \cdot$ cm]
Hart	26,6	6400	$11{,}3_4$
Geglüht und rasch abgekühlt	$2{,}4_5$	6360	$9{,}8_1$

In Fig. 6 sind die Magnetostriktions-($\Delta l/l$)-Werte sowie die der magnetischen Widerstandsänderung $\Delta W/W$ — beide bezogen auf Raumtempe-

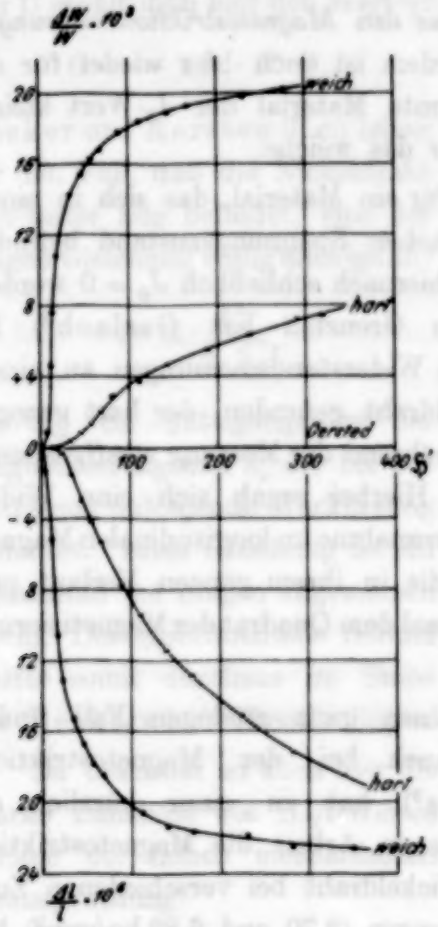


Fig. 6.
Magnetostriktion und magnetische Widerstandsänderung von vakuumgeschmolzenem Reinnickel in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

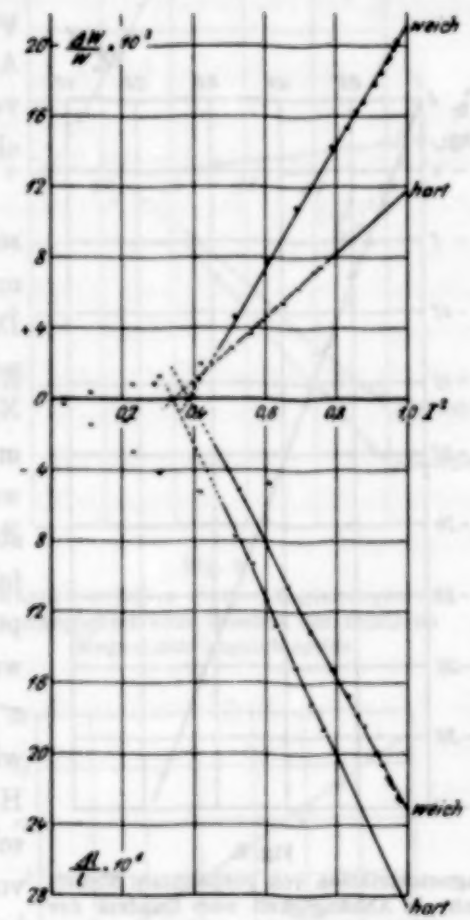


Fig. 7.
Magnetostriktion und magnetische Widerstandsänderung von vakuumgeschmolzenem Reinnickel in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

ratur — sowohl für das harte, wie für das weiche Nickel in Abhängigkeit vom äußeren Feld $\mathfrak{H}'$ dargestellt. Fig. 7 zeigt ihre Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität, wobei letztere in dankenswerter

Weise im magnetischen Laboratorium der Reichsanstalt unter der Leitung von Herrn Dr. Steinhaus gemessen worden ist. Hierbei lassen alle vier Eigenschaftskurven in dem Bereich höherer Magnetisierung den geradlinigen Verlauf erkennen. Die Magnetostriktionskurve verschiebt sich [wie bereits früher gefunden (l. c.)] — im Einklang mit der Beckerschen Theorie[1]) — mit zunehmendem Verformungszustand zu größeren $\Delta l/l$-Werten, während bei der magnetischen Widerstandsänderung die Kurve des harten Nickels bei kleineren $\Delta W/W$-Werten liegt. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist jedoch — wie aus der Fig. 7 zu ersehen —, daß *sich aus den Widerstandsmessungen dieselben J_0-Werte ergeben wie aus den Magnetostriktionsmessungen.* Außerdem ist auch hier wieder für das verformte Material der J_0-Wert kleiner als für das weiche.

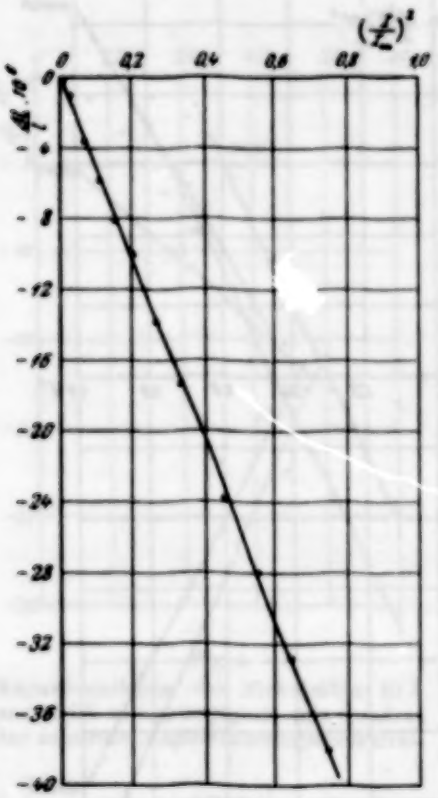


Fig. 8.
Magnetostriktion von gespanntem Nickeldraht in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

Für ein Material, das sich in einem sehr hohen Spannungszustand befindet, muß hiernach schließlich $J_0 = 0$ werden. Diesen Grenzfall hat Gerlach[2]) bei seinen Widerstandsmessungen an einem Nickeldraht gefunden, der hart gezogen und während der Messung straffgespannt war. Hierbei ergab sich eine Widerstandszunahme im longitudinalen Magnetfeld, die in ihrem ganzen Verlauf proportional dem Quadrat der Magnetisierung war.

Einen ganz analogen Fall finden wir auch bei der Magnetostriktion. Heaps[3]) hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Magnetostriktion von Nickeldraht bei verschiedenen Zugbelastungen (3,70 und 6,82 kg/mm²) bestimmt. In Fig. 8 sind die gefundenen $\Delta l/l$-Werte für die höchste Zugbelastung in Abhängigkeit von J^2 dargestellt. In diesem Falle ist — worauf Heaps bereits hinweist — *die Längen-*

[1]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930.
[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **12**, 857, 1932.
[3]) C. W. Heaps, Phys. Rev. **42**, 108, 1932.

änderung in ihrem ganzen Verlauf dem Quadrat der Magnetisierungsintensität proportional; es besteht hierfür also die Gleichung:

$$\frac{\Delta l}{l} = C \cdot J^2.$$

Hier ist mithin auch für die Magnetostriktion der Grenzfall vorhanden, in dem $J_0 = 0$ ist. Für C erhält man hier den Wert[1]):

$$C = -1{,}9_3 \cdot 10^{-10}.$$

Becker und Kersten (l. c.) leiten für den Fall, daß der Nickeldraht sich unter Zug befindet, eine der obigen Gleichung völlig analoge ab:

$$C' = \frac{J_\infty^2}{2 \cdot \lambda_z},$$

wo J_∞ der Sättigungswert der Magnetisierung und λ_z die bis zur Sättigung erfolgende Verkürzung bedeutet. Diese Gleichung ist ein Spezialfall der obigen allgemeinen Form. Der experimentelle Befund dürfte somit durchaus im Sinne der Beckerschen Theorie liegen.

Zu beachten ist auch hier die starke Zunahme des $\Delta l/l$-Wertes infolge der hohen mechanischen Beanspruchung.

III. Legierungen. Um zu zeigen, daß auch für Legierungen die obige Beziehung

$$\frac{\Delta l}{l} = C\,(J^2 - J_0^2)$$

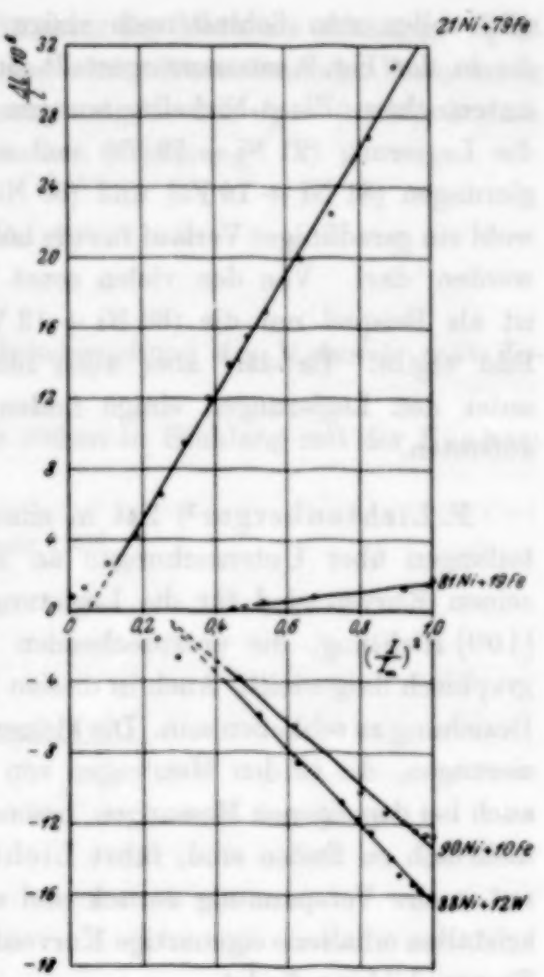


Fig. 9.
Magnetostriktion einiger Legierungen in Abhängigkeit vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität.

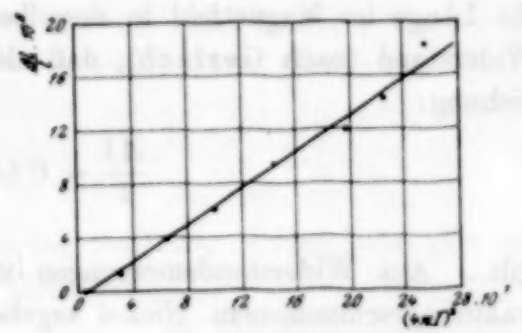


Fig. 10.
Magnetostriktion der Legierung (63 Ni + 27 Fe) — als Einkristall in der Richtung [100] — in Abhängigkeit vom Quadrat der Magnetisierungsintensität (nach Lichtenberger).

[1]) J im absoluten Maß.

gilt, sollen zum Schluß noch einige Beispiele hierfür angeführt werden, die in der Fig. 9 zusammengestellt sind. Von den in der ersten Arbeit[1]) untersuchten Eisen-Nickellegierungen sind aus dem irreversiblen Gebiet die Legierung (21 Ni + 79 Fe) und aus dem reversiblen Gebiet die Legierungen (81 Ni + 19 Fe) und (90 Ni + 10 Fe) herausgesucht, bei denen wohl ein geradliniger Verlauf für die höheren Magnetisierungen angenommen werden darf. Von den vielen sonst hier untersuchten Nickellegierungen ist als Beispiel nur die (88 Ni + 12 W) angeführt, bei der sich dasselbe Bild ergibt. Es darf aber auch nicht verschwiegen werden, daß sich unter den Legierungen einige finden, bei denen größere Abweichungen auftreten.

F. Lichtenberger[2]) hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit Mitteilungen über Untersuchungen an Fe—Ni-Einkristallen gemacht. Aus seinen Kurven sind für die Legierung (63 Ni + 27 Fe), und zwar in der [100]-Richtung, die entsprechenden Werte entnommen und in Fig. 10 graphisch dargestellt. Auch in diesem Falle dürfte auf die Gültigkeit obiger Beziehung zu schließen sein. Die kleinen Abweichungen bei höheren Magnetisierungen, die in den Messungen von Lichtenberger auftreten, und die auch bei den eigenen Messungen, besonders bei den Eisen-Nickellegierungen, mehrfach zu finden sind, führt Lichtenberger wohl nicht mit Unrecht auf innere Verspannung zurück und erklärt auf diese Weise die bei Einkristallen erhaltene eigenartige Kurvenform, bei der sich eine ausgesprochene Treppenbildung findet.

Zusammenfassung. An Eiseneinkristallen sowie an einkristallinem und polykristallinem Nickel und an einigen Legierungen wird gezeigt, daß sich die Länge im Magnetfeld in derselben Weise ändert wie der elektrische Widerstand (nach Gerlach), daß also für die Magnetostriktion die Beziehung:

$$\frac{\Delta l}{l} = C\,(J^2 - J_0^2)$$

gilt. Aus Widerstandsmessungen und Magnetostriktionsmessungen an vakuumgeschmolzenem Nickel ergeben sich dementsprechend dieselben J_0-Werte.

---

[1]) A. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 448, 1928.
[2]) F. Lichtenberger, Ann. d. Phys. **15**, 45, 1932.

J_0 ist in hohem Maße von der Struktur des Materials abhängig. J_0 ist am größten für den weichen Zustand und wird mit zunehmender Verformung kleiner. Für sehr hohen Spannungszustand, für den $J_0 = 0$ wird, konnte die Gültigkeit der direkten quadratischen Beziehung

$$\frac{\Delta l}{l} = C J^2$$

nachgewiesen werden.

Mit steigender mechanischer Beanspruchung des Materials tritt Zunahme der $\Delta l/l$-Werte auf.

Die hier gefundenen Ergebnisse stehen in Einklang mit der Beckerschen Theorie.

Berlin-Charlottenburg, im Februar 1933.

Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien“ [1].

Von **J. Blaton** zur Zeit in München.

(Eingegangen am 25. Februar 1933.)

In der genannten Arbeit ist mir leider ein Fehler unterlaufen, auf den ich erst beim Lesen einer unlängst erschienenen Arbeit von Stevenson[2] aufmerksam wurde.

Bei der Umformung von Gleichung (8) meiner Arbeit (Übergang von den Quadraten der Matrixelemente zu den Übergangswahrscheinlichkeiten) habe ich nämlich den Faktor $^1/_4$ auf der rechten Seite der Gleichungen S. 423:

$$\sum_{\mu\mu'} |[z(x \pm i y)]_{l\mu,\, k\mu'}|^2 = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3\gamma} \sum_{\mu} E^{l\mu}_{k\,\mu\mp 1}$$

vergessen, wodurch die rechte Seite von (9) viermal zu groß wurde. Infolgedessen muß (8a) richtig lauten:

$$p - 1 = \frac{e^3 N}{16\pi^3} \frac{\nu^2}{\nu_{lk}^4} \frac{g_l}{g_k} A^l_k \frac{1}{\nu_{lk}^2 - \nu^2}.$$

Für die anomale Dispersion in der Umgebung einer Quadrupollinie ($\nu \approx \nu_{lk}$) ergibt sich infolgedessen (ausgedrückt in Übergangswahrscheinlichkeiten) dieselbe Formel, wie für die Dispersion in der Umgebung einer Dipollinie. Die von Prokofjew [3] durchgeführte Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus den Dispersionsmessungen bleibt somit auch für den Fall der Quadrupollinien richtig.

Die Korrektur durch den Faktor $^1/_4$ ist auch in dem auf S. 428 angeführtem f-Summensatz für die Quadrupolstrahlung anzubringen, der demgemäß richtig lauten muß:

$$\frac{1}{16} \frac{e^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{\substack{l \\ E_l > E_k}} \frac{g_l}{g_k} \frac{A^l_k}{\nu_{lk}^4} - \frac{1}{16} \frac{e^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{\substack{l \\ E_l < E_k}} \frac{A^k_l}{\nu_{kl}^4} = \frac{1}{3} (\mathfrak{r}^2)_{kk}.$$

Es sei darauf hingewiesen, daß auch nach dieser Korrektur der Dispersionsformel die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment noch immer recht gut ist.

---

[1]) J. Blaton, ZS. f. Phys. **74**, 418, 1932.

[2]) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 298, 1932; vgl. insbes. S. 301, Anm. 1.

[3]) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929.

Zum Isotopenverschiebungseffekt.

Von **H. Schüler** und **H. Westmeyer** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1933.)

Mit Hilfe von Hyperfeinstrukturuntersuchungen werden beim Cd II die $d^9\,s^2\,m\,^2D_{3/2,\,5/2}$-Terme festgelegt. Es treten bei Übergängen mit diesen Termen Isotopenverschiebungen auf. Ein Vergleich der entsprechenden Verschiebungen bei Cu I, Zn II, Cd II, Hg II zeigt, daß zwischen Zn II und Cd II eine Änderung in der Richtung der Verschiebung auftritt, der Art, daß beim Cu I und Zn II die schwereren Isotope den größeren, beim Cd II und Hg II jedoch den kleineren Termwert besitzen. Das vollständige Strukturbild der λ 3261 wird gegeben.

Hyperfeinstrukturuntersuchungen an den Hg II[1])- und Zn II[2])-Spektren haben gezeigt, daß bei Übergängen zwischen Termen der Konfiguration $d^{10}p$ und d^9s^2 besonders große Isotopenverschiebungen auftreten. Diese Übergänge sind beim Zn aus der Analyse von v. Salis[3]) und beim Quecksilber aus Untersuchungen von Paschen[4]) bekannt. Da es zweckmäßig erschien, die entsprechenden Verschiebungen im Cd II-Spektrum zu ermitteln, um so die Verschiebungen bei Elementen mit ähnlichem äußeren Elektronenaufbau zu vergleichen, haben wir Hyperfeinstrukturaufnahmen mit Cd gemacht.

Cd besitzt nach Aston[5]) eine Anzahl gerader und ungerader Isotope, die nach Mengenanteilen geordnet die Reihenfolge 114, 112, 110, 113, 111, 116 haben. Aus Intensitätsmessungen an Hyperfeinstrukturen hat sich der Mengenanteil 113 + 111 zu etwa 23% ergeben[6]). Es sind also für den Fall, daß beim Cd II Isotopenverschiebungen beobachtet werden, drei

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **76**, 14, 1932.
[2]) H. Schüler u. H. Westmeyer, ebenda **81**, 565, 1933.
[3]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925.
[4]) F. Paschen, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1928, Nr. 32.
[5]) F. W. Aston, Nature **114**, 717, 1924.
[6]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931.

starke Komponenten, die der Isotopen $Cd_{114, 112, 110}$ entsprechen, zu erwarten, außer der vielleicht bemerkbaren Aufspaltung der schwächeren Isotope $Cd_{113, 111}$.

Beim Cd II sind die Übergänge $d^9 s^2 m\,^2D_{3/2, 5/2} - d^{10} p\,5\,^2P_{1/2, 3/2}$ bisher nicht bekannt. v. Salis weist lediglich darauf hin, daß die Funkenlinien λ 3250 und λ 3535 nach dem Zeemaneffekt $P - D$-Übergängen entsprechen; darauf deutet auch der Abstand dieser beiden Linien $\Delta\nu = 2483\ cm^{-1}$ = Aufspaltung $5\,^2P_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$ hin. Falls nun beim Cd II die Verhältnisse

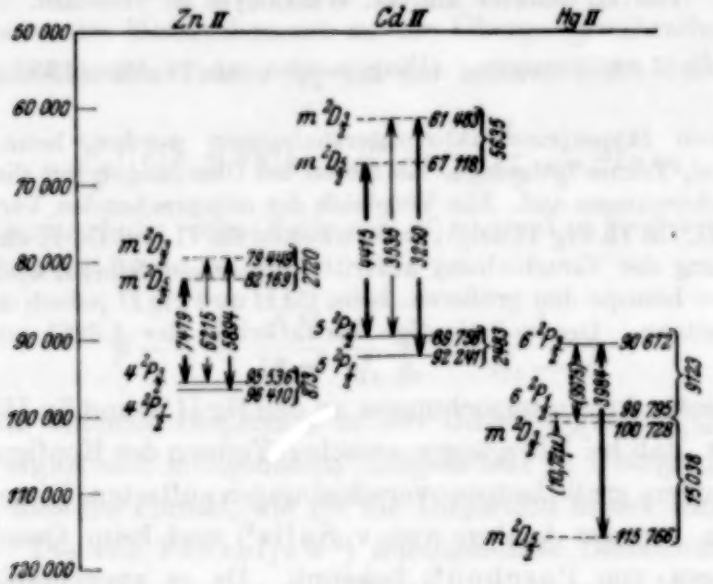


Fig. 1.

ähnlich liegen wie beim Zn II, sollten die Linien λ 3250 und λ 3535 die geraden Isotope getrennt zeigen, ebenso die dritte Linie des vollständigen Dubletts, und zwar sollten im Hinblick auf Zn die Isotopenverschiebungen bei allen drei Linien nahezu gleich sein. Die erwarteten Verschiebungen wurden nicht nur bei λ 3250 und λ 3535 gefunden, sondern auch bei der Linie λ 4415, die von v. Salis nicht eingeordnet worden ist. Man wird zu dem Schluß geführt, daß λ 4415 die gesuchte dritte Linie ist und dem Übergang $5\,^2P_{3/2} - m\,^2D_{5/2}$ entspricht. Eine Bestätigung liefert die große Intensität der Linie, die auch theoretisch die stärkste der drei Linien sein sollte. Damit ist die Differenz der $^2D_{3/2, 5/2}$-Terme zu $\Delta\nu = 5635\ cm^{-1}$ festgestellt. Der Schluß ist deswegen sicher, weil an keiner anderen Linie eine Verschiebung gefunden worden ist.

In Fig. 1 sind die hier diskutierten $d^{10}p - d^9s^2$-Übergänge für Zn II, Cd II und Hg II maßstäblich eingetragen. Die D-Terme liegen bei den drei Elementen umgekehrt [1]).

Die Isotopenverschiebung beim Cd ist sehr klein. Die Ausmessung von λ 3250 und λ 3535 ist wegen des knapp ausreichenden Auflösungsvermögens schwierig. Wesentlich genauer ist die Bestimmung der Verschiebung an der Linie λ 4415. Deswegen sind in Fig. 2 nur die Werte für λ 4415 mitgeteilt. Innerhalb der Meßfehler zeigen λ 3250 und λ 3535 die gleichen Verschiebungen wie λ 4415.

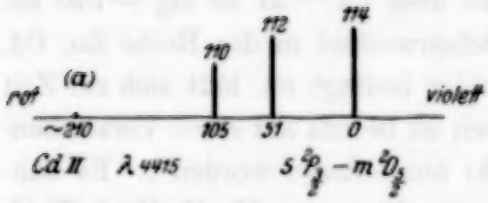


Fig. 2.

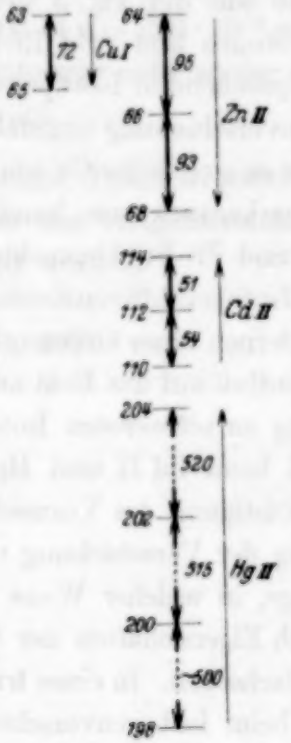


Fig. 3.

Von den ungeraden Isotopen sieht man bei λ 4415 nur eine Komponente, die übrigen liegen in dem Bereich der geraden Isotope. Darum ist es auch nicht möglich, die Mengenanteile der geraden Isotope aus den Intensitäten zu bestimmen, jedoch ist die Richtung der Isotopenverschiebung (Cd_{114} nach Violett) bei den drei Linien sichergestellt. Wenn man die Verschiebung von $51 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} dem d^9s^2-Term zuordnet, so liegen die Isotope beim Cd in dem gleichen Sinne wie beim Hg und umgekehrt wie beim Zn und Cu. Die Zuordnung der Verschiebung zum d^9s^2-Term ist an sich willkürlich, da nur Energiedifferenzen gemessen werden. Wegen der Einheitlichkeit

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Herr Ritschl war so liebenswürdig, uns darauf aufmerksam zu machen, daß Y. Takahashi (Ann. d. Phys. **3**, 27, 1929) im Laboratorium von F. Paschen die Linie λ 4415 bereits ebenso eingeordnet hat, wie wir es auf Grund der Hyperfeinstrukturen getan haben. Die Arbeit von Takahashi war uns leider entgangen.

der Darstellung ist wie in früheren Arbeiten die Verschiebung dem d^9s^2-Term zugeordnet.

In Fig. 3 sind alle bisher bekannten Verschiebungen zusammengestellt, die bei einem Übergang von einer $d^{10}p$- in eine d-s^2-Konfiguration auftreten. Für Silber und Gold sind die entsprechenden Daten nicht bekannt. Wie man aus der Fig. 3 sieht, ändern sich beim jeweiligen Einbau von zwei Protonen und zwei Elektronen in den Atomkern die Termwerte für die entsprechenden Isotope verschieden. Beim Cu[1]) I und Zn II hat die Isotopenverschiebung ungefähr den gleichen Betrag. Dieses ist bemerkenswert, da es sich beim Cu um das Bogenspektrum, beim Zn jedoch um das erste Funkenspektrum handelt. Das gleichförmige Verhalten vom Cu-Bogen- und Zn-Funkenspektrum wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Isotopendifferenzierung an einer Stelle im Atom stattfindet, wo durch das Entfernen eines äußeren Elektrons aus dem Atomverband kein wesentlicher Einfluß auf das Feld ausgeübt wird. Beim Cu I und Zn II tritt beim Übergang zu schwereren Isotopen eine Vergrößerung des Termwertes auf, während beim Cd II und Hg II der Termwert kleiner wird. Erst nach Berücksichtigung des Vorzeichens deutet sich eine Gesetzmäßigkeit in der Änderung der Verschiebung von Zn + 95 über Cd — 51 zu Hg — 520 an. Die Frage, in welcher Weise der Vorzeichenwechsel in der Reihe Zn, Cd, Hg durch Eigenschaften der Atomkernfelder bedingt ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. In einer früheren Arbeit ist bereits auf einen Vorzeichenwechsel beim Isotopenverschiebungseffekt hingewiesen worden[2]). Es handelte sich dort um Beobachtungen an den Spektren von Hg II, Hg I, Tl II, Tl I, Pb II, Pb I, d. h. um Spektren von 1, 2, 3 und 4 äußeren Elektronen, während der hier beschriebene Vorzeichenwechsel bei gleicher Konfiguration der äußeren Elektronen auftritt, deren Terme sich nur in der Hauptquantenzahl unterscheiden. Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß der früher zwischen Tl I und Tl II angenommene Wechsel nicht unbedingt zu dem Schluß zwingt, daß die äußere Elektronenkonfiguration die primäre Ursache für den Vorzeichenwechsel ist. Vielmehr läßt sich durch eine Änderung der Zuordnung der Verschiebung zu den Termen, die, wie oben gesagt, willkürlich ist, der Wechsel innerhalb der Spektren des Tl beseitigen, so daß auch hier der Vorzeichenwechsel nicht innerhalb eines Elements, sondern beim Übergang von einem Element zu einem anderen auftritt.

---

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932.
[2]) H. Schüler u. E. G. Jones, l. c.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß wir an der Cd I-Resonanzlinie λ 3261 ($^1S_0 - {}^3P_1$) außer den bisher von A. Schrammen[1]) beobachteten Komponenten 0 (10) und + 169 (1) auch die dritte noch zu erwartende Komponente beobachtet haben. Unsere Messungen ergeben folgendes Bild: — 64 (15,3%), 0 (77%), + 150 (7,7%), woraus sich die $^3P_1$-Aufspaltung zu $\Delta\nu = 214 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergibt. Die Übereinstimmung mit dem Aufspaltungswert von $^3P_1$ aus der Linie λ 4800 $\Delta\nu = 223 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist durchaus befriedigend, weil die neue Komponente sehr nahe an der starken Hauptlinie liegt und daher schwer zu messen ist.

Der für die Untersuchung benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

[1]) A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Elektronenbeugung in weiten Winkeln.

Von **R. v. Meibom** und **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933.)

Bei streifender Reflexion schneller Elektronen an isolierenden Kristallen (Steinsalz, Sylvin, Flußspat, Diamant, Kalkspat und Quarz) werden dunkle Bänder beobachtet, die sich bis zu Ablenkungswinkeln von 160° verfolgen lassen. Die Bänder sind beiderseits durch Aufhellungslinien begrenzt. Man kann die Bänder als Schnittkurven der Zonenkreise mit der Zylinderfläche des photographischen Films auffassen. Ihre geometrische Lage ist demnach unabhängig von der Wellenlänge der Elektronen. Die Breite der Bänder hingegen ist proportional der Elektronenwellenlänge und umgekehrt proportional dem Netzebenenabstand des Kristallgitters.

Bei der streifenden Reflexion eines Elektronenstrahles an Steinsalzeinkristallen sind bisher folgende Interferenzerscheinungen beobachtet worden:

1. Raumgitterpunkte [G. P. Thomson][1]).

2. Flächengitterpunkte [H. Raether][2]).

3. Kikuchilinien, d. h. Paare von schwarzen und weißen Linien, deren Abstand durch den Netzebenenabstand des Kristallgitters und durch die Wellenlänge des Elektronenstrahles bestimmt ist. Sie sind von Kikuchi auf Mehrfachstreuung des diffusen Elektronenbündels zurückgeführt worden. In der Nähe des Durchstoßungspunktes verlaufen die Kikuchilinien häufig gekrümmt (G. P. Thomson). Diese gekrümmten Linien hat K. Shinohara[3]) als Einhüllende der gewöhnlichen schwarzen Linien eines Zonenverbandes zu erklären versucht. Die erzeugenden schwarzen Linien biegen demnach von ihrem geradlinigen Verlauf in der Nähe des tangentialen Berührungspunktes ab und verschwinden.

4. Dunkle Bänder. Aus der Theorie der Kikuchilinien ist das Verschwinden dieser Linien zu erwarten, wenn der Elektronenstrahl symmetrisch zu einer Netzebene gestreut wird, wenn also die Netzebene parallel oder senkrecht zum auftreffenden Strahl orientiert ist. Wie das Experiment zeigt, verschwinden die Linien aber nicht, sondern es entstehen in diesem

---

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 1, 1931.
[2]) H. Raether, ZS. f. Phys. **78**, 527, 1932.
[3]) K. Shinohara, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Research **18**, 223, 1932.

und in anderen Fällen auf der photographischen Platte dunkle Bänder, die beiderseits von weißen Linien begrenzt sind. Die einfache Theorie von Kikuchi kann diese dunklen Bänder nicht erklären (G. P. Thomson, Shinohara).

Ziel der vorliegenden Experimentaluntersuchung ist, über das Verhalten der dunklen Bänder Material zu sammeln. Vor allem sollte die Frage geprüft werden, bis zu welchen Ablenkungswinkeln sie sich verfolgen lassen.

a) Versuchsanordnung. Der fein ausgeblendete Elektronenstrahl einer Entladungsröhre wird an einer Einkristallfläche streifend reflektiert (Fig. 1). Die Elektronenkamera ist analog wie eine Debye-Scherrer-Kamera gebaut. Der Auftreffpunkt des Elektronenstrahles auf den Kristall liegt im Mittelpunkt der zylinderförmigen Kamera. Der photographische Film ist auf der Zylinderfläche angebracht (Kameradurchmesser 58 mm). Wir bezeichnen mit der x-Richtung eines Koordinatensystems die Richtung parallel zum Elektronenstrahl, senkrecht dazu liegt die y-Achse. Die Zylinderachse falle mit der z-Richtung zusammen, sie steht also senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1. Der Winkel der streifenden Reflexion kann mittels eines Schliffes variiert werden, dessen Achse in der Zylinderachse verläuft. Die reflektierende Fläche wird im allgemeinen so orientiert, daß die Einfallsebene senkrecht zur Zylinderachse steht.

Fig. 1.
Schema der Versuchsanordnung. Die Kristallkante begrenzt die diffuse Reflexion der Elektronen in Richtung zum Durchstoßungspunkt.

b) Versuchsergebnisse. Untersucht wurden die Würfelflächen von Steinsalz und Sylvin, die Oktaederflächen von Diamant- und Flußspat und die Spaltflächen von Kalkspat. An den Würfelflächen trifft der Elektronenstrahl entweder parallel der Würfelkante oder in Richtung der Flächendiagonale auf, an den Oktaederflächen parallel oder senkrecht der Kante [110]. Polierte Quarzplatten verhielten sich wie gewachsene Kristallflächen.

Zwei der so erhaltenen Aufnahmen sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Der Durchstoßungspunkt des auftreffenden Elektronenstrahles liegt links bei D. Die Elektronen werden diffus reflektiert in einem weiten Winkelbereich, der nach links durch die Kristallkante begrenzt ist. Die Abszissen der Abbildungen sind proportional den Ablenkungswinkeln φ, die Ordinaten hingegen sind proportional den Tangenten der Höhenwinkel h. φ liegt in der Ebene x, y. h ist der Winkel in der Richtung z.

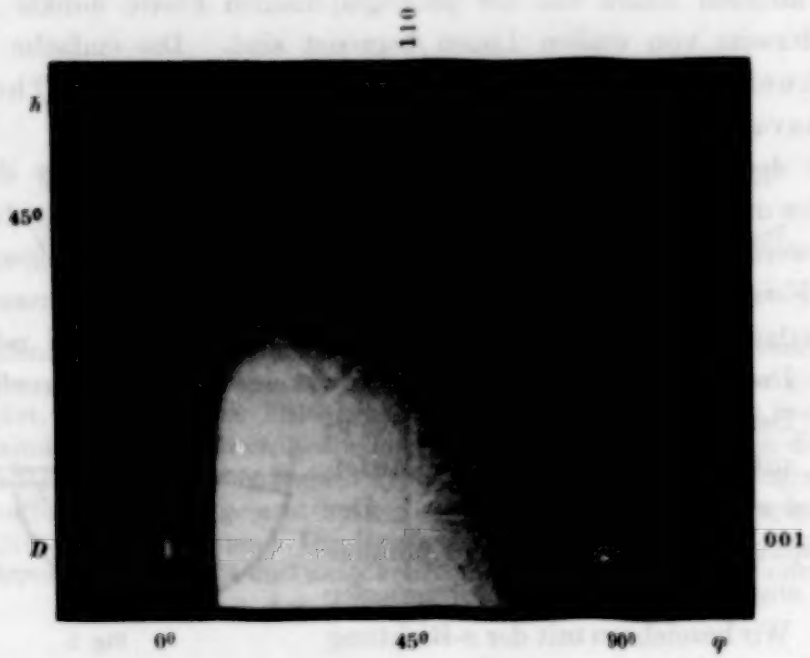


Fig. 2.

Dunkle Bänder mit Aufhellungslinien bei streifender Reflexion an Steinsalz (100). Strahlrichtung [001]. 40 kV. Die Bänder sind in Fig. 6 indiziert.

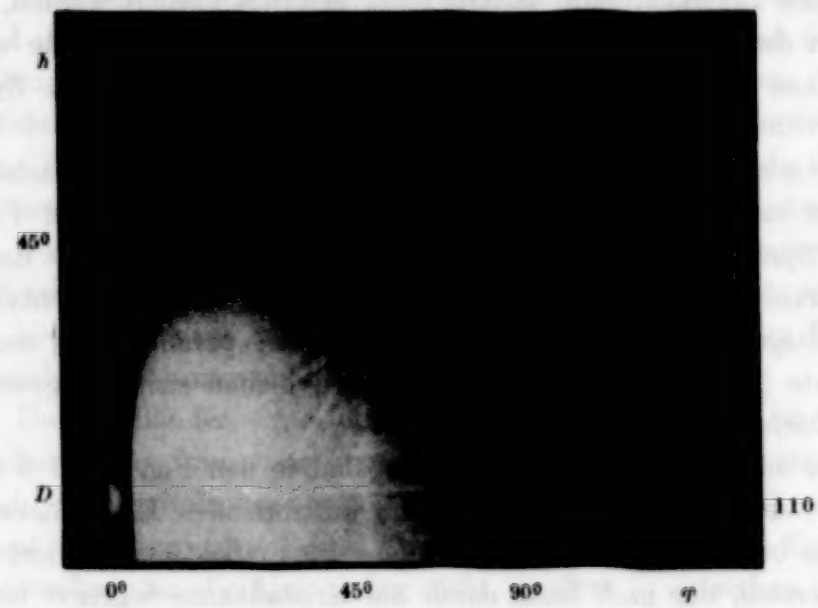


Fig. 3.

Steinsalz (100). Strahlrichtung [110]. 40 kV. Indizierung der Bänder siehe Fig. 7.

Man erkennt, daß der Bereich der diffusen Streuung von dunklen (in der Kopie hellen) Bändern durchzogen ist, die sich bis zu sehr großen Ablenkungswinkeln (bis 160°) erstrecken. Die Bänder sind beiderseits von weißen (in der Kopie schwarzen) Aufhellungslinien begrenzt. Beide, Bänder und Aufhellungslinien, treten an allen oben erwähnten Kristallen auf.

Diejenigen Bänder, die parallel oder senkrecht zur z-Achse laufen, sind gerade Linien, die anderen Bänder sind schwach gekrümmt.

c) Eigenschaften der Bänder. Die geometrische Lage der Bänder auf dem Film ist für Spannungen von 10 bis 40 kV unabhängig von der Spannung. Ebenso ist sie unabhängig vom Auftreffwinkel, wenn man den Nullpunkt der Winkelmessung auf den Durchstoßungspunkt des Strahles bezieht. Die Breite s hingegen hängt mit dem Netzebenenabstand d und mit der Wellenlänge λ zusammen, sie ist proportional $l\lambda/d$, wenn l der Abstand Kristall—Film ist (s. Abschnitt *e*).

Für die gekrümmten Bänder ist die Breite außerdem noch abhängig vom Ablenkungswinkel und von der Krümmung, sie nimmt zu mit dem Ablenkungswinkel und ist um so größer, je größer die Krümmung ist.

Die *Intensität* der Bänder ist vom Auftreffwinkel abhängig. Das Bändersystem erscheint mit optimaler Intensität bei Auftreffwinkeln von 3 bis 5°. Unter 3° nimmt die Intensität rasch ab, ebenso über 10°. Bei 30° ist das Bändersystem gänzlich verschwunden. Die Intensität der Bänder nimmt mit dem Ablenkungswinkel φ (bzw. h) ab. Auffallenderweise ist diese Abnahme jedoch geringer als die Abnahme der diffusen Schwärzung des Films. Zum Vergleich haben wir Stellen gleicher Schwärzung auf dem Band [001] und der diffusen Schwärzung gesucht. Man findet ungefähr: In einem Ablenkungswinkel φ von 10° ist die Schwärzung von Band und diffusem Untergrund etwa gleich, die diffuse Schwärzung für $\varphi = 20°$ ist gleich der Bandschwärzung bei 40°. Die diffuse Schwärzung bei 40° ist sogar schon so stark gesunken wie die Bandschwärzung erst bei 130°.

d) Eigenschaften der Aufhellungslinien. Die weißen Linien zu beiden Seiten der dunklen Bänder stellen offenbar Aufhellungslinien dar. Ihre Breite scheint proportional der Bandbreite zu sein. Ebenso scheint die Intensität der Aufhellungslinien proportional zur Intensität der Bänder zu sein. Vergleicht man die Intensitäten der beiden Aufhellungslinien für ein und dasselbe dunkle Band miteinander, so findet man gleiche Intensität der Linien für solche Bänder, die parallel der Einfallsebene liegen (001 in Fig. 2). Die Intensität eines solchen Bandes wird schematisch durch die Fig. 4 dargestellt. Für ein Band aber, das der z-Richtung parallel läuft, ist diejenige Aufhellungslinie deutlich intensiver, die der Kristallkante

zugekehrt liegt (110 in Fig. 2). Ein Schnitt in dieser Richtung ergibt schematisch die in der Fig. 5 gezeichnete Intensitätsverteilung. Die Aufhellungslinien bleiben in den Schnittknoten der dunklen Bänder deutlich erhalten, wie man in den Fig. 2 und 3 erkennt.

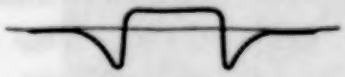


Fig. 4.
Intensitätsverteilung eines Bandes mit Aufhellungslinien, das parallel der Einfallsebene verläuft (z. B. 001 in Fig. 2), schematisiert.

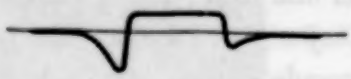


Fig. 5.
Schnitt durch ein Band parallel der z-Richtung (z. B. 110 in Fig. 2), schematisiert. Im Gegensatz zu Fig. 4 ist die der Kristallkante zugekehrte Aufhellungslinie intensiver.

e) Zur Erklärung der dunklen Bänder. In den Fig. 6 bis 10 geben wir Nachzeichnungen der gefundenen dunklen Bänder. An Steinsalz (100) wurden Aufnahmen gemacht mit dem Elektronenstrahl parallel [100] und [110] (Fig. 6 und 7). Dieselben Resultate erhielten wir an Sylvin. Die Einfallebene liegt senkrecht zur Zylinderachse z. Die Fig. 6 und 7 sind Nachzeichnungen der Aufnahmen Fig. 2 und 3.

An (111) von Flußspat und Diamant trifft der Elektronenstrahl sowohl [110] (Fig. 9) wie auch senkrecht [110] (Fig. 8 und 10) auf. In den Fig. 8 und 10 war die Einfallebene zufällig ein wenig gegenüber der Zylinderachse geneigt, daher ist die Lage der Bänder etwas verzerrt. Als Abszissen haben wir in diesen Figuren an Stelle des Ablenkungswinkels φ den Abstand l vom Primärfleck aufgetragen. Eine weitere Verzerrung in den Aufnahmen kommt daher, daß zur Justierung des Elektronenstrahls ein Hufeisenmagnet verwendet wurde.

Mittels magnetischer Ablenkung der Bänder haben wir uns vergewissert, daß sie in der Tat auf Elektronen gleicher Geschwindigkeit zurückzuführen sind. Demnach treten rückläufige Elektronenstrahlen auf, die keine merklichen Geschwindigkeitsverluste bei der Reflexion erlitten haben.

Die Bänder kann man in einfacher Weise verstehen als *Schnittkurven der Zonenkreise* des Kristalls mit der Zylinderfläche des photographischen Films. Demgemäß sind alle Bänder[1]), die durch Zonenkreise parallel oder senkrecht zur Zylinderachse (z-Richtung) entstehen, gerade Linien, mit den Gleichungen $\varphi = \text{const}$ bzw. $h = \text{const}$. Andere Bänder, von Zonenkreisen herrührend, die die Zylinderachse unter beliebigen Winkeln schneiden, sind in erster Annäherung Sinuskurven $h = \text{const} \sin(\varphi - \varphi_0)$. Man kann daher die dunklen Bänder mit Hilfe einer stereographischen Projektion

[1]) Der allgemeine Fall ist auch hier die Hyperbel als Schnittkurve.

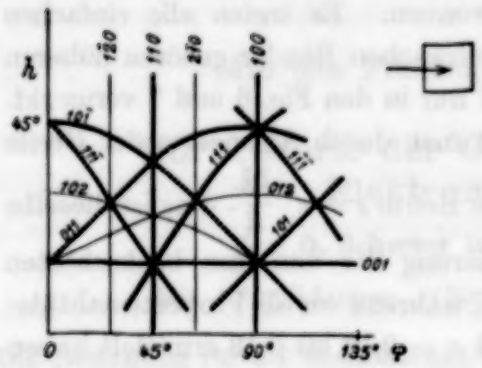


Fig. 6.
Indizierung der Bänder an Steinsalz (100) nach der Aufnahme der Fig. 2. Strahlrichtung [001].

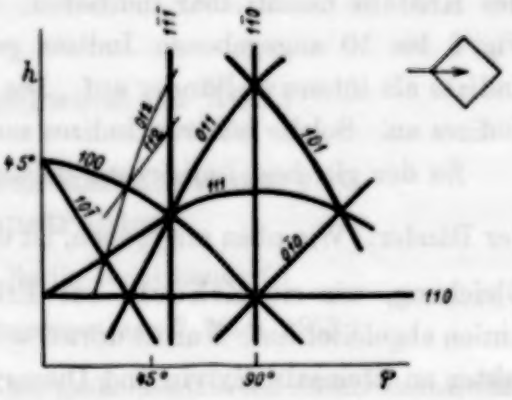


Fig. 7.
Steinsalz (100) nach der Aufnahme der Fig. 3. Strahlrichtung [110].

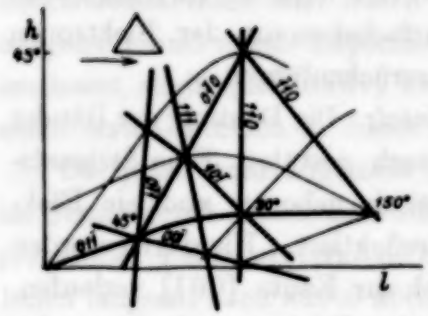


Fig. 8.
Flußspat (111). Strahlrichtung parallel [110]. Der Kristall war gegen z verkantet.

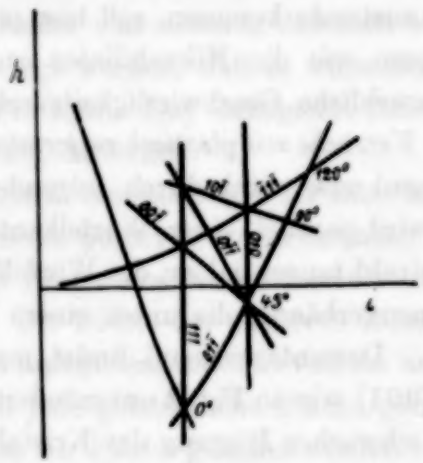


Fig. 9.
Diamant (111). Strahlrichtung senkrecht [110]. Kristall etwas verkantet gegen z.

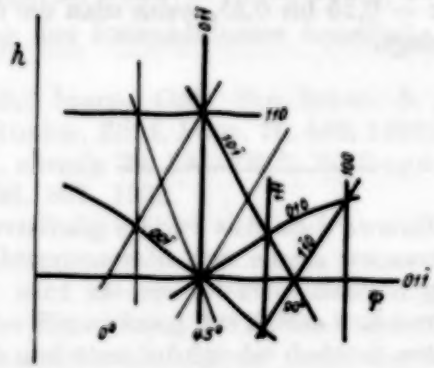


Fig. 10.
Diamant (111). Strahlrichtung parallel [110].

des Kristalls unmittelbar indizieren. In dieser Weise wurden die in den Fig. 6 bis 10 angegebenen Indizes gewonnen. Es treten alle einfachen Indizes als intensive Bänder auf. Die schwachen Bänder gehören höheren Indizes an. Solche höheren Indizes sind nur in den Fig. 6 und 7 vermerkt.

Zu der gleichen Indizierung gelangt man durch Ausmessen der Breite der Bänder. Wie oben angegeben, ist die Breite $s = c \cdot \frac{l\lambda}{d}$. Das ist dieselbe Gleichung, wie sie Kikuchi zur Erklärung der von ihm beobachteten Linien abgeleitet hat. Nur ist dort $c = 1$, während wir als Proportionalitätsfaktor an Steinsalz, Sylvin und Diamant $c = 0{,}12$ bis $0{,}13$ ermittelt haben [für Ablenkungswinkel 45^0, Zonenkreise 100, 110 und 111][1]). Demgemäß sind die Bänder mit gleichen Indizes bei Sylvin am schmalsten, bei Diamant am breitesten.

Die Frage, wie die Bänder entstehen und wie die großen Ablenkungswinkel zustande kommen, soll hier nicht erörtert werden. Zweifellos sind sie ebenso wie die Kikuchilinien auf Mehrfachstreuung der Elektronen (ohne merkliche Geschwindigkeitsverluste) zurückzuführen.

f) Versuche mit plastisch verformtem Steinsalz. Die Deutung der Bänder als Zonenkreise wird durch folgenden Versuch gestützt. Eine Steinsalzplatte wird parallel einer Würfelkante plastisch gebogen und ein Elektronenstrahl tangential an der Würfelfläche reflektiert. Hierdurch werden die Zonenverbände, die unter einem Winkel zur Kante [001] verlaufen, gestört. Dementsprechend findet man auf den Beugungsaufnahmen das Band [001] wie in Fig. 2 unverändert erhalten. Das Band [011] hingegen ist bei schwacher Biegung des Kristalls nur noch bei kleinen Ablenkungswinkeln mit geringer Intensität vorhanden und verschwindet bei stärkerer Biegung vollständig.

---

[1]) Aus Aufnahmen von K. Shinohara an Steinsalz (dortige Fig. 2) berechnet sich der Faktor $c = 0{,}25$ bis $0{,}35$, wenn man die dort angegebene Vergrößerung 1,52 zugrundelegt.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Zur Theorie der Gaskonzentration von Elektronenstrahlen.

Von **O. Scherzer** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1933.)

Die Bedingung für die Stationarität eines gaskonzentrierten Elektronenstrahls führt in dem Spezialfall des Knotenstrahls zu experimentell prüfbaren Relationen zwischen dem Strahlstrom, der Ionisierungswahrscheinlichkeit und den geometrischen Größen des Strahls.

Die Vorstellungen über den Mechanismus der Gaskonzentration von Elektronenstrahlen sind durch eine Reihe von neueren Arbeiten so weit ausgebaut und durch Experimente belegt worden, daß es wünschenswert erscheint, sie in quantitative Form zu bringen. Die vorliegende Arbeit soll einen ersten Versuch in dieser Richtung darstellen.

Die jetzt wohl allgemein anerkannte Vorstellung[1]) ist die, daß die im Strahl durch Elektronenstoß gebildeten positiven Ionen ein nach außen gerichtetes Feld hervorrufen, das die Elektronen zusammenhält und die Ionen langsam nach außen abführt[2]). Die Dichte der positiven Ionen wird im stationären Fall einen solchen Wert annehmen, daß das von ihr und den Elektronen hervorgerufene Feld durch jede geschlossene Fläche gerade so viele Ionen hindurchführt, als innerhalb der Fläche gebildet werden. Steigt die positive Ladungsdichte im Strahl über den so bestimmten Wert hinaus an, so bewirkt das damit wachsende Feld eine Steigerung des Ionenabtransportes, bis die Ionendichte wieder den stationären Wert erreicht hat. Desgleichen wird ein Mangel an positiver Raumladung durch die von ihm hervorgerufene Verzögerung des Ionenabflusses beseitigt.

---

[1]) J. B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922; vgl. auch B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **76**, 649, 1932; E. Brüche, ebenda **78**, 184, 1932; K. Engel, ebenda **79**, 231, 1932; W. Rogowski u. H. Graupner, Arch. Elektrotechn. **26**, 807, 1932.

[2]) Aus dieser Vorstellung erklärt sich auch zwanglos die Tatsache, daß ein gaskonzentrierter Elektronenstrahl von einem transversalen elektrischen Feld schwächer beeinflußt wird als ein Elektronenstrahl gleicher Geschwindigkeit im Vakuum. Unter der Einwirkung des Feldes wandern die Ionen vorzugsweise in der Feldrichtung ab und üben infolge der dadurch entstehenden Unsymmetrie der Ladungsverteilung auf die Strahlelektronen eine Kraft aus, die dem äußeren Felde entgegenwirkt.

Um aus dieser Stationaritätsbedingung Schlüsse ziehen zu können, müssen wir eine Reihe von vereinfachenden Annahmen machen:

1. Die freie Weglänge der Elektronen und Ionen soll groß sein gegen den Durchmesser des Strahls.

2. Die durch Zusammenstöße merklich beeinflußten und die durch Ionisation gebildeten freien Elektronen sollen den Strahl so rasch verlassen, daß ihre Wirkung auf die Potentialverteilung vernachlässigt werden kann.

3. Temperaturbewegung und Rekombination sollen ohne Einfluß sein.

4. Die Dichte der neutralen Atome soll räumlich und zeitlich konstant sein.

5. Alle den Strahl charakterisierenden Größen (Strahldurchmesser, Strahlstrom, Ionendichte usw.) sollen sich in der Längsrichtung nur langsam ändern.

6. Es sollen keine Elektronen von außen in den Strahl hereinwandern.

Die letzte Vereinfachung sieht auf den ersten Blick sehr harmlos aus. Hält man sich jedoch vor Augen, daß der Elektronenstrahl sich mitten durch ein Gasentladungsplasma hindurchbewegt[1]), in dem Elektronen und Ionen in großer Zahl herumschwirren, so müßte man sich sehr wundern, wenn nicht dauernd eine beträchtliche Zahl von Elektronen auf den elektrisch positiven Strahl zuliefe[2]). Wir werden deshalb auch nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung unserer Theorie mit dem Experiment erwarten.

Die Stationaritätsbedingung. Zur Vereinfachung der Bezeichnungen wollen wir verabreden, daß die Indizes + oder — bei einem Buchstaben den von den Ionen bzw. den Elektronen herrührenden Bestandteil der durch den Buchstaben selbst gekennzeichneten Größe darstellen sollen. Beispielsweise ist die elektrische Ladungsdichte $\varrho = \varrho_+ + \varrho_-$, das Potential $\varphi = \varphi_+ + \varphi_-$ usw. Ladungsdichten und Potentiale sind durch die Gleichungen

$$\Delta\varphi = -4\pi\varrho, \quad \Delta\varphi_+ = -4\pi\varrho_+, \quad \Delta\varphi_- = -4\pi\varrho_- \tag{1}$$

miteinander verknüpft. Der Operator Δ reduziert sich dabei nach unserer Annahme (5) auf

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\,r\,\frac{\partial}{\partial r}.$$

---

[1]) Über die Wechselbeziehungen zwischen Elektronenstrahl und Gasentladung siehe E. Brüche, Ann. d. Phys. (5) **16**, 377, 1933.

[2]) Der Elektroneneinstrom wird um so kleiner sein, je mehr Elektronen dem Plasma auf andere Weise entzogen werden. Es empfiehlt sich daher, bei der Prüfung der Theorie den Gasraum mit einem Netz auf Anodenpotential zu umgeben.

Die Zahl der Strahlelektronen, die auf eine kleine, zur Strahlrichtung (z-Richtung) senkrechte Fläche df im Abstand r' von der Achse auftreffen, ist $\frac{v}{-e}\varrho'_- df$; ϱ'_- ist der Wert von ϱ_- an der Stelle $r = r'$, v ist die Geschwindigkeit der Strahlelektronen, die wir wegen der Kleinheit der Potentialunterschiede innerhalb des Strahles als konstant ansehen dürfen. Ist ferner $p\varepsilon$ die Ionisierungswahrscheinlichkeit beim herrschenden Gasdruck p, so ist die Zahl der in einem zwischen den Radien r' und $r' + dr'$ gelegenen Hohlzylinder von der Länge 1 erzeugten Ionen gleich

$$dn' = -2\pi r' dr' \cdot \frac{v}{e}\varrho'_- \cdot p\varepsilon.$$

Diese Ionen bewegen sich unter der Wirkung des Potentials φ langsam nach außen. Ihre Geschwindigkeit v_+ im Abstand r von der Strahlachse ist durch die durchfallene Potentialdifferenz bestimmt:

$$v_+ = \sqrt{\frac{2e}{m_+}(\varphi' - \varphi)},$$

wobei φ' das bei $r = r'$ herrschende Potential bedeutet. Die von ihnen im Abstand r hervorgerufene Ladungsdichte ist

$$\frac{e\,dn'}{2\pi r v_+} = -\frac{r'}{r}\sqrt{\frac{m_+}{2e}}\frac{p\varepsilon v\varrho'_-}{\sqrt{\varphi' - \varphi}}dr';$$

daraus entsteht durch Integration von $r' = 0$ bis $r' = r$ die Gesamtladungsdichte der positiven Ionen im Abstand r von der Strahlachse:

$$\varrho_+ = -\sqrt{\frac{m_+}{2e}}\frac{p\varepsilon v}{r}\int_0^r \frac{r'\varrho'_-}{\sqrt{\varphi' - \varphi}}dr'. \qquad (2)$$

Sieht man die Ladungsverteilung ϱ_- der Elektronen und damit auch ihr Potential φ_- als bekannt an, so verlangt nun unsere Stationaritätsbedingung, daß ϱ_+ als Funktion von r so beschaffen sei, daß gleichzeitig (1) und (2) erfüllt sind. Dadurch ist bei bekannter Elektonendichte die positive Ladungsdichte vollständig bestimmt. Die Möglichkeit ihrer Berechnung wollen wir in Zusatz **1** am Ende der Arbeit untersuchen. Wir erwähnen hier nur folgende Konsequenz von (1) und (2): Verhält sich ϱ_- in der Nähe der Achse wie $r^\varkappa$, ϱ_+ wie r^λ, so gilt entweder

$$\lambda = \varkappa \leqq 0 \quad \text{oder} \quad 3\lambda = 2\varkappa > 0.$$

Der Knotenstrahl. Über die Verteilung der Elektronendichte selbst sagt unsere Stationaritätsbedingung nichts aus. Sie ist vermutlich mit

jeder vorgegebenen Elektronendichte verträglich. Aussagen über die Verteilung der Elektronen über den Strahlquerschnitt lassen sich demnach nur bei Berücksichtigung der Anfangsbedingungen des Strahles machen. Wir wollen diese sehr komplizierten Fragen nicht näher untersuchen, sondern gleich zur Betrachtung eines speziellen Falles übergehen. Es ist aus den Experimenten von Johnson[1]), Buchta[2]) u. a. bekannt, daß unter gewissen Bedingungen „Knotenstrahlen" auftreten, d. h. Strahlen, die in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen Einschnürungen aufweisen. Indem wir diese Erscheinung mathematisch idealisieren, wollen wir unter einem Knotenstrahl einen Strahl verstehen, der sich in seinem Verlauf mehrmals auf den Radius Null zusammenzieht (Fig. 1). Damit dies möglich ist, muß das Potential in jedem Querschnitt bis auf eine Konstante proportional r^2 sein, also die Form

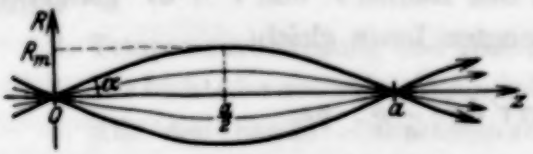


Fig. 1. Bahnen der Elektronen im Knotenstrahl.

$$\varphi = \varphi_0(z) - \varphi_1(z) \cdot r^2 \tag{3}$$

haben. φ_0 und φ_1 sind dabei nach unserer Voraussetzung 5 als langsam veränderliche Funktionen von z (Funktionen mit vernachlässigbar kleiner Ableitung) zu betrachten. Aus dem Ansatz (3) folgt nach (1) unmittelbar:

$$\pi\varrho = -\tfrac{1}{4}\Delta\varphi = \varphi_1(z),$$

also konstante Verteilung der Raumladung über den Querschnitt. Dies legt uns nahe, versuchsweise auch ϱ_- und ϱ_+ als nur von z abhängig zu betrachten[3]). Das in Gleichung (2) auftretende Integral läßt sich in diesem Falle elementar ausführen, und unsere Stationaritätsbedingung (2) nimmt die einfache Form an:

$$\varrho_+ = -\frac{C\varrho_-}{\sqrt{\varphi_1}}, \quad C = \sqrt{\frac{m_+}{2e}}\, p\varepsilon v. \tag{4}$$

Daß der Radius r aus dieser Relation verschwunden ist, rechtfertigt nachträglich unsere Annahme konstanter Ladungsdichten innerhalb der einzelnen Querschnitte.

Wegen der Relation $\varphi_1 = \pi\varrho = \pi(\varrho_+ + \varrho_-)$ ist (4) eine quadratische Gleichung in ϱ_- mit der Lösung

$$\varrho_- = -\frac{\pi\varrho_+^2}{2C^2}\left(\sqrt{1 + \frac{4C^2}{\pi\varrho_+}} - 1\right). \tag{4a}$$

[1]) A. a. O.

[2]) J. W. Buchta, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 581, 1925.

[3]) Eine strengere Begründung für diese Annahme findet sich in dem Zusatz 1 am Schluß dieser Arbeit.

Die Wurzel ist stets positiv, da ϱ_- seiner Definition nach negativ sein muß. Die Forderung der Statinoarität bringt also eine eindeutige Verknüpfung zwischen Elektronendichte und Ionendichte mit sich.

Wir wollen uns jedoch nicht länger mit der Diskussion der praktisch unmeßbaren Ladungsdichten aufhalten, sondern Gleichung (4) in eine Beziehung zwischen meßbaren Größen überführen. Unter „meßbaren" Größen wollen wir dabei außer den schon eingeführten Größen p, ε und v den Strahlradius R in seiner Abhängigkeit von z und den vom Strahl mitgeführten Gesamtstrom J verstehen. Da der Strahlradius mit dem Achsenabstand der äußersten zum Strahl gehörigen Elektronen[1]) identisch ist, werden wir zunächst die Integration der Bewegungsgleichung dieser Elektronen durchführen. Diese Bewegungsgleichung lautet, da wir die Elektronengeschwindigkeit v als zwischen zwei Knoten konstant ansehen dürfen:

$$m v^2 \frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}z^2} = e \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=R} \tag{5}$$

Das Ergebnis der Integration, die wir in Zusatz 2 kurz skizzieren, ist die folgende Parameterdarstellung unserer Strahlbegrenzungskurve:

$$\left.\begin{aligned} z = z(u) &= \frac{1}{P}\int_0^u \frac{1+3u^2}{\sqrt{Q-3u^2+2\lg(1+u^2)}}\,\mathrm{d}u; \\ R = R(u) &= \frac{\alpha}{P\sqrt{Q}}\,u\,(1+u^5); \\ P = p\varepsilon\sqrt{\frac{m_+}{m_-}},\quad Q &= \frac{m_- v^3 \alpha^2}{2eJ}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

α ist der Strahlöffnungswinkel (Fig. 1). Aus den beiden ersten Gleichungen (6) läßt sich bei vorgegebenen Werten der Konstanten P und Q die Form des Strahles berechnen. Wir wollen dies in den beiden Grenzfällen $Q \ll 1$ und $Q \gg 1$ genauer ausführen. Es ist dabei bequem, den Parameter u durch die neue Variable $w = u/\sqrt{Q}$ zu ersetzen:

$$z = \frac{1}{P}\int_0^w \frac{1+3Qw^2}{\sqrt{1-3w^2+\frac{2}{Q}\lg(1+Qw^2)}}\,\mathrm{d}w;$$

$$R = \frac{\alpha}{P}\,w\,(1+Qw^2).$$

[1]) Daß der Strahl scharf begrenzt ist, folgt aus unserer Annahme, daß alle Strahlelektronen exakt durch die Knoten hindurchgehen. Würde die Elektronendichte nicht von ihrem anfangs konstanten Wert *sprunghaft* auf Null abfallen, so würden die äußeren Elektronen nicht mehr zu den Knoten konzentriert werden.

In dem ersten Grenzfall wird der Logarithmus gleich Qw^2, in dem zweiten ist er wegen des davorstehenden Faktors $2/Q$ überhaupt zu streichen. Die Integration läßt sich also in beiden Fällen elementar ausführen und liefert:

$$\text{wenn } Q \ll 1: \begin{cases} z = \dfrac{1}{P} \arcsin w, \\ R = \dfrac{\alpha}{P} w = \dfrac{\alpha}{P} \sin (Pz); \end{cases}$$

$$\text{wenn } Q \gg 1: \begin{cases} z = \dfrac{Q}{2P} \left(\dfrac{1}{\sqrt{3}} \arcsin \sqrt{3}\, w - w \sqrt{1 - 3w^2} \right), \\ R = \dfrac{\alpha Q}{P} w^3. \end{cases}$$

Während also bei kleinen Werten von Q reine Sinusbewegung vorliegt, ist die Bewegung im anderen Grenzfall komplizierter. In Fig. 2 haben wir die beiden Extremfälle einander gegenübergestellt und die Maßstäbe so gewählt, daß die Knotenabstände a und die Anfangswinkel α gleich sind. Die übrigen möglichen Strahlformen sind zwischen diesen beiden Kurven eingeschlossen[1]). Für den halben Knotenabstand erhalten wir in den beiden Grenzfällen, indem wir das Argument des arc sin gleich 1 setzen:

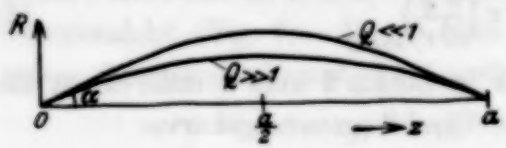


Fig. 2. Die beiden Grenzfälle der Strahlbegrenzungskurve.

$$\frac{a}{2} = \frac{\pi}{2P}, \quad \text{wenn } Q \ll 1;$$

$$\frac{a}{2} = \frac{\pi Q}{4\sqrt{3}\, P}, \quad \text{wenn } Q \gg 1.$$

Im allgemeinen Fall erhalten wir den Knotenabstand durch folgende Überlegung: Bei $z = \dfrac{a}{2}$ (größter Strahldurchmesser) muß $\dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}R}$ und damit auch $\dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}u}$ unendlich werden, d. h. die in der ersten Gleichung (6) auftretende Wurzel muß verschwinden. Der zu dieser Stelle gehörige u-Wert u_m genügt also der Gleichung

$$Q - 3u_m^2 + 2 \lg (1 + u_m^2) = 0 \tag{7}$$

[1]) Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß der Fadenstrahl nicht, wie man anfangs vermutete, den Grenzfall eines Knotenstrahles mit unendlichem Knotenabstand darstellen kann. Der Fadenstrahl ist vielmehr in dem Sinne zu deuten, daß hier die Achsenschnittpunkte der einzelnen Elektronenbahnen nicht zusammenfallen, sondern mehr oder minder gleichmäßig über die Länge des Strahls verteilt sind.

und es gilt nach (6)

$$\frac{a}{2} = \frac{1}{P}\int_0^{u_m} \frac{1+3u^2}{\sqrt{Q-3u^2+2\lg(1+u^2)}}\,du. \tag{8}$$

Da u_m nach (7) nur von Q abhängt, ist auch das ganze rechtsstehende Integral nur Funktion von Q, und wir können, wenn wir diese Funktion mit $^1/_2 f(Q)$ bezeichnen und für P und Q die entsprechenden Ausdrücke aus (6) einsetzen, Gleichung (8) in der Form schreiben:

$$a\,p\,\varepsilon\sqrt{\frac{m_+}{m_-}} = f(Q) = f\left(\frac{m_- v^3\alpha^3}{2eJ}\right).$$

In Fig. 3 haben wir diesen Zusammenhang dargestellt (obere Kurve). Daraus, daß die Ordinate der Kurve den Wert π nicht unterschreitet, erkennt man, daß durch die Wahl von Gasart und Gasdruck ein gewisser Mindestknotenabstand $a = \frac{\pi}{p\varepsilon}\sqrt{\frac{m_-}{m_+}}$ festgelegt ist. Diesem Grenzwert nähert man sich experimentell durch Verkleinerung von Q, also z. B. durch Vergrößerung des Strahlstromes bei konstantem Strahlöffnungswinkel.

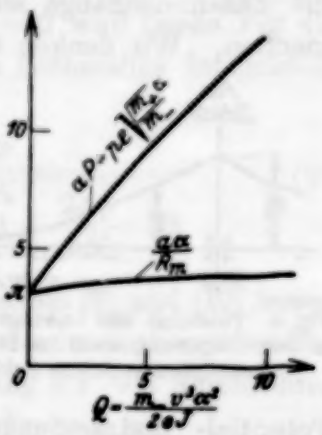


Fig. 3. Relationen zwischen den für den Knotenstrahl charakteristischen Größen.

Weiterhin läßt sich, wenn der Wert von Q bekannt ist, aus (7) und der zweiten Gleichung (6) der Strahlradius im Strahlbauch, R_m, bestimmen. In der unteren Kurve der Fig. 3 haben wir die für die Abweichung der Strahlform von der Sinuskurve charakteristische Kombination $a\,\alpha/R_m$ aufgetragen.

Experimentelle Prüfungsmöglichkeiten. Ein quantitativer Vergleich der in Fig. 3 zusammengestellten Resultate mit dem Experiment ist leider noch nicht möglich, da sich die Messung des Strahlstromes, des Strahlöffnungswinkels und des Strahldurchmessers sehr schwierig gestaltet. Der durch Fig. 3 dargestellte Zusammenhang zwischen P und Q läßt sich jedoch wenigstens größenordnungsmäßig prüfen. Abschätzungen von J und a in Neon und Wasserstoff[1]) ergaben zusammen mit den bekannten Werten von p, ε[2]) und v bei Benutzung der oberen Kurve für den Winkel α Werte zwischen $^1/_4$ und $1^1/_2{}^0$, während die tatsächlichen Winkel nahe bei 1^0 gelegen waren. Ferner wird die qualitative Folgerung, daß der Knotenabstand a mit wachsendem Q (abnehmender Stromdichte) wächst, durch das Experi-

[1]) Unveröffentlichte Versuche von Herrn Ende.

[2]) P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930; J. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. **39**, 270, 1932.

ment bestätigt[1]). Der Zusammenhang zwischen $\frac{a\alpha}{R_m}$ und Q oder zwischen $\frac{a\alpha}{R_m}$ und P konnte leider nicht geprüft werden, da aus den bisher vorliegenden Strahlaufnahmen der Strahlradius R_m und der Strahlanfangswinkel α nicht mit hinreichender Genauigkeit zu entnehmen sind. Vielleicht läßt sich die Schwierigkeit bei der Messung von α dadurch umgehen, daß man die Messung des Strahlöffnungswinkels im Vakuum vornimmt.

Über den Einfluß des umgebenden Gasentladungsplasmas. Zum Schluß soll noch kurz der Einfluß des entsprechend Voraussetzung 6 vernachlässigten Elektroneneinstroms aus dem Plasma diskutiert werden. Da es uns hier nicht auf die quantitativen Verhältnisse ankommt, wollen wir uns die Zusammenhänge an einem stark vereinfachten ebenen Modell klarmachen. Wir denken uns eine unendlich ausgedehnte positiv geladene Ebene in ein Gasentladungsplasma eingebettet (Fig. 4). Unter der Wirkung der von dieser positiven Schicht ausgehenden Kraftlinien werden dauernd Elektronen aus dem Plasma herausfliegen und durch die Schicht hindurch auf der anderen Seite in das Plasma zurückkehren; wir wollen nun zeigen, daß dabei eine Potential- und Ladungsverteilung von der in der Figur angedeuteten Art entsteht. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß innerhalb des Plasmas die Hälfte der Elektronen mit der Geschwindigkeit $v_\infty = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ nach rechts, die andere Hälfte mit gleicher Geschwindigkeit nach links fliegen (k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur) und daß in dem Gebiet zwischen Plasma und Schicht keine Zusammenstöße stattfinden[2]). In der Umgebung der positiven Schicht bewirkt dann die Beschleunigung der Elektronen eine Verringerung der negativen Ladungsdichte von ihrem Wert $-\varrho_\infty$ im Plasma auf den Wert

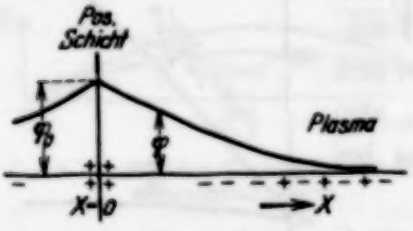


Fig. 4. Potential- und Ladungsverteilung in der Umgebung einer im Plasma eingebetteten positiven Schicht.

$$\varrho_- = -\varrho_\infty \cdot \frac{v_\infty}{v} = \frac{-\varrho_\infty}{\sqrt{1+\frac{2e\varphi}{kT}}}.$$

[1]) W. Ende, Phys. ZS. **32**, 942, 1931.

[2]) Würden wir Zusammenstöße annehmen, so hätten wir die negative Ladungsdichte in der Form $\varrho_- = -\varrho_\infty e^{\frac{e\varphi}{kT}}$ anzusetzen und würden zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangen.

Andererseits laufen die positiven Ionen aus dem Plasma gegen die Schicht hin an und ihre Dichte ist gegeben durch

$$\varrho_+ = \varrho_\infty e^{-\frac{e\varphi}{kT}}.$$

Setzen wir dies in die Potentialgleichung

$$\varphi'' = \frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = -4\pi(\varrho_+ + \varrho_-)$$

ein und integrieren wir beiderseits nach φ, so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{1}{2}\varphi'^2 = \frac{4\pi kT}{e}\varrho_\infty\left(e^{-\frac{e\varphi}{kT}} + \sqrt{1+\frac{2e\varphi}{kT}} - 2\right). \tag{9}$$

Die Integrationskonstante ist dabei entsprechend den Randbedingungen für $x \to \infty$ so gewählt, daß für $\varphi = 0$ auch $\varphi' = 0$ wird (siehe Fig. 4). Lösen wir (9) nach $\mathrm{d}x$ auf, so erhalten wir durch nochmalige Integration

$$x = \pm\sqrt{\frac{e}{8\pi kT\varrho_\infty}}\int_{\varphi_0}^{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\sqrt{e^{-\frac{e\varphi}{kT}} + \sqrt{1+\frac{2e\varphi}{kT}} - 2}}. \tag{10}$$

φ_0 ist dabei das Potential der Schicht. Die Relationen (9) und (10) lassen sich noch etwas vereinfachen, da im größten Teil des interessierenden Bereichs $kT \ll e\varphi$ ist, so daß wir den Grenzübergang $kT \to 0$ durchführen dürfen. Damit vereinfachen sich die genannten Formeln zu

$$\frac{1}{2}\varphi'^2 = 8\pi\varrho_\infty\sqrt{\frac{kT}{2e}}\varphi, \tag{9a}$$

$$x = \mp\frac{1}{3}\sqrt[4]{\frac{2e}{kT\pi^2\varrho_\infty^2}}(\varphi_0^{3/4} - \varphi^{3/4}). \tag{10a}$$

Da φ' an der Stelle $x = 0$ einfach gleich 2π mal der dort sitzenden Flächenladung ist, können wir aus (9) oder (9a) das Potential der Schicht gegenüber dem Plasma berechnen, sofern nur die für das Plasma charakteristischen Größen ϱ_∞ und T bekannt sind. Ferner folgt aus dem durch (10) bzw. (10a) bestimmten und in Fig. 4 eingezeichneten Potentialverlauf, daß eine für Elektronen durchlässige positive Schicht sich im Plasma mit einer negativen Raumladung umgibt, die die Wirkung der Schicht nach außen gerade abschirmt. Führt man die gleichen Überlegungen unter der Annahme durch, daß die Schicht fortwährend positive Ionen nach außen abgibt, so wird dadurch nichts Wesentliches geändert. Wir dürfen ferner annehmen, daß unsere Schlußfolgerung auch für die entsprechende rotationssymmetrische

Anordnung, also für unser Elektronenstrahlmodell gilt. Auch hier wird die Wirkung des Plasmas darin bestehen, daß der Elektronenstrahl sich mit einem Schlauch negativer Raumladung umgibt, der die positive Raumladung des Strahlinnern in ihrer Wirkung nach außen gerade aufhebt[1]). Aus dieser Abschirmung wird es verständlich, daß die Bahnen von Elektronen, die infolge unzureichender Konzentrationswirkung den Strahl verlassen, schon in geringer Entfernung vom Strahl geradlinig verlaufen[2]), während nach der unter Voraussetzung 6 abgeleiteten Theorie ein „Abstrahlen" von Elektronen überhaupt nicht möglich wäre.

Es läßt sich jedoch vorläufig nichts darüber aussagen, wie weit sich die Wirkung des Plasmas in das Strahlinnere erstreckt, und wie weit dadurch die weiter vorn abgeleiteten Ergebnisse geändert werden. Am ersten ist darüber noch durch eine sorgfältige experimentelle Kontrolle der in Fig. 3 zusammengestellten Relationen Aufschluß zu erhalten.

Mathematischer Zusatz.

1. Wir wollen hier zeigen, wie sich Gleichung (2) bei gegebenem $\varrho_- = \varrho_-(r)$ zur Bestimmung von ϱ_+ verwenden läßt. Zu diesem Zwecke bringen wir (2) durch die Substitution $r' = wr$ in die Form

$$\varrho_+(r) = -\sqrt{\frac{m}{2e}}\, p\varepsilon v r \int_0^1 \frac{w\,\varrho_-(wr)}{\sqrt{\varphi(wr) - \varphi(r)}}\,\mathrm{d}w. \qquad \text{(a)}$$

Wir denken uns nun ϱ_- gegeben durch die Reihe

$$\varrho_-(r) = -r^{\varkappa} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu.$$

$\varkappa$ und die a_ν sind also als gegeben zu betrachten. Für ϱ_+ versuchen wir den analogen Ansatz

$$\varrho_+(r) = r^\lambda \sum_0^\infty b_\mu r^\mu$$

und suchen aus (1) und (2) die Größen λ und b_μ zu berechnen. Zunächst erhalten wir aus (1)

$$\varphi_-(r) = \text{Const} + 4\pi r^{\varkappa+2} \sum_0^\infty \frac{a_\nu}{(\varkappa+\nu+2)^2} r^\nu;$$

$$\varphi_+(r) = \text{const} - 4\pi r^{\lambda+2} \sum_0^\infty \frac{b_\mu}{(\lambda+\mu+2)^2} r^\mu;$$

---

[1]) Es ist allerdings auch denkbar, daß die im zylindersymmetrischen Falle von allen Seiten auf den Strahl zueilenden und sich in der Umgebung des Strahls stauenden Elektronen eine stellenweise Überkompensation der positiven Ladung hervorrufen, so daß ein Gebiet mit auf den Strahl zu gerichteter Feldstärke entsteht, wie es K. Siebertz zur Deutung seiner Experimente vorschlägt (Phys. ZS. **33**, 895, 1932).

[2]) E. Brüche, ZS. f. Phys. **78**, 182, 1932.

die „Konstanten" können sich dabei ebenso wie $\varkappa$, λ, a_ν und b_μ bei Änderung von z langsam ändern. Setzt man die Ausdrücke für φ_+ und φ_- in (a) ein ($\varphi = \varphi_+ + \varphi_-$) und benutzt man die für kleine r gültige Entwicklung der reziproken Wurzel, so lassen sich die Potenzen von r vor das Integral ziehen und man erhält auf beiden Seiten von (a) eine Entwicklung nach steigenden Potenzen von r. Der Vergleich der niedrigsten Potenz ergibt:

$$b_0 r^\lambda = \sqrt{\frac{m}{2e}}\, p\, e\, v\, r^{\varkappa-\frac{\lambda}{2}} \int_0^1 \frac{a_0 w^{\varkappa+1}\,\mathrm{d}w}{\sqrt{\frac{4\pi b_0}{(\lambda+2)^2}(1-w^{\lambda+2}) - \frac{4\pi a_0}{(\varkappa+2)^2} r^{\varkappa-\lambda}(1-w^{\lambda+2})}}. \qquad \text{(b)}$$

Damit die Wurzel reell ist, muß $\lambda \leqq \varkappa$ sein. Ist $\lambda < \varkappa$, so verschwindet das zweite Glied unter der Wurzel für kleine r und durch Vergleich der Exponenten von r erhalten wir: $\lambda = \varkappa - \frac{\lambda}{2}$; also muß, damit $\lambda < \varkappa$ sein kann, $\lambda > 0$ sein und es gilt $3\lambda = 2\varkappa > 0$. Ist dagegen $\lambda = \varkappa$, so ist die Wurzel für kleine r konstant, oder sie verhält sich (wenn $a_0 = b_0$ ist) wie eine positive Potenz von r; es gilt dann also $\lambda \leqq \varkappa - \frac{\lambda}{2}$ und damit $\lambda = \varkappa \leqq 0$. Aus (b) läßt sich nun bei gegebenem $\varkappa$ und a_0 der Koeffizient b_0 bestimmen. Die Berücksichtigung der höheren Potenzen von r ergibt in ganz entsprechender Weise Relationen für die weiteren Koeffizienten b_μ. Es sei noch erwähnt, daß der verwendete einfache Ansatz für ϱ_+ nur dann ausreicht, wenn $\varkappa \leqq 0$ oder gleich einem ganzen Vielfachen von 3 ist.

Ist nicht die Elektronenladungsdichte ϱ_- gegeben, sondern die gesamte Ladungsdichte $\varrho = \varrho_+ + \varrho_-$, so kann man ganz ähnlich verfahren. Beispielsweise schließt man in dem bei der Besprechung des Knotenstrahls behandelten Fall $\varrho = \text{const}$ sofort, daß $\lambda = \varkappa = 0$ sein muß, da die zweite Möglichkeit $3\lambda = 2\varkappa > 0$ nicht zu konstantem ϱ führen kann. Macht man nun für ϱ_+ wieder den obigen Ansatz, so ergibt sich durch Koeffizientenvergleichung $b_\mu = 0$, falls $\mu \geqq 1$. Damit ist gezeigt, daß die auf S. 700 gefundene Lösung die einzig mögliche ist.

2. Wir haben nun noch die Durchführung der Integration von Gleichung (5) nachzutragen. Führen wir durch die Gleichung $\varrho = -u^2 \varrho_-$ eine neue Variable u ein, so folgt zunächst aus (4):

$$\pi\varrho = \varphi_1 = \frac{C^2 \varrho_-^2}{(\varrho - \varrho_-)^2} = \frac{C^2}{(1+u^2)^2};$$

aus dem Ausdruck für den Strahlstrom J[1])

$$J = R^2 \pi |\varrho_-| \cdot v = \frac{R^2 \pi \varrho\, v}{u^2} = \frac{R^2 C^2 v}{u^2 (1+u^2)^2}$$

schließen wir ferner

$$R = \frac{1}{C}\sqrt{\frac{J}{v}}\, u\,(1+u^2), \quad \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}u} = \frac{1}{C}\sqrt{\frac{J}{v}}\,(1+3u^2). \qquad \text{(a)}$$

[1]) Wir vernachlässigen dabei eine eventuelle Beteiligung der Ionen am Stromtransport.

Endlich entnehmen wir aus (3):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=R} = -2\varphi_1 R = -2C\sqrt{\frac{J}{v}}\,\frac{u}{1+u^2}.$$

Nach dieser Vorbereitung können wir Gleichung (5) beiderseits nach R integrieren und erhalten, wenn wir links $\mathrm{d}R = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}z$ und rechts $\mathrm{d}R = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}u}\,\mathrm{d}u$ setzen:

$$\frac{m_-}{2} v^2 \left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}z}\right)^2 = \frac{eJ}{v}\left(2\lg(1+u^2) - 3u^2 + Q\right). \qquad \text{(b)}$$

$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}z}$ ist gleich dem Winkel, den die Strahlbahn gegen die z-Richtung bildet und den wir in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung 5 als klein betrachten müssen. Im Knoten sei dieser Winkel gleich α (Fig. 1). Da dort wegen $R = 0$ nach (a) auch $u = 0$ ist, hat die Integrationskonstante Q auf der rechten Seite den Wert

$$Q = \frac{m_- v^2 \alpha^2}{2eJ}.$$

Die weitere Integration verläuft nun folgendermaßen: Es ist nach (a) und (b)

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}u} = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}u}\cdot\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}R} = \frac{v}{C}\sqrt{\frac{m_-}{2e}}\,\frac{1+3u^2}{\sqrt{Q-3u^2+2\lg(1+u^2)}}.$$

Wir erhalten also durch Gegenüberstellung des Integrals dieser Gleichung und der Gleichung (a) unter Benutzung von (4) die im Text benutzte Parameterdarstellung (6) unserer Strahlbegrenzungskurve.

Zusammenfassung. Die Stationarität gaskonzentrierter Elektronenstrahlen wird unter vereinfachenden Annahmen mathematisch untersucht. Dabei ergibt sich, daß durch Angabe der Verteilung der Strahlelektronen über den Strahlquerschnitt auch die Dichteverteilung der den Strahl zusammenhaltenden Ionen bestimmt ist [Gleichung (2)]. In dem Spezialfall des Knotenstrahls sind Elektronen- und Ionendichte über den ganzen Querschnitt konstant und durch Gleichung (4a) verknüpft. Die möglichen Formen der Begrenzungskurve eines Knotenstrahls unterscheiden sich nur wenig von der Sinuskurve (Fig. 2). Aus dem Zusammenhang zwischen dem Strahlstrom, der Ionisierungswahrscheinlichkeit und den geometrischen Größen des Strahls (Fig. 3) folgt, daß der Abstand zweier Knoten stets größer als $\frac{\pi}{\varepsilon p}\sqrt{\frac{m_-}{m_+}}$ ist, wobei εp die Ionisierungswahrscheinlichkeit und m_-/m_+ das Massenverhältnis von Elektron und Ion bedeuten. Um die Wirkung des den Strahl umgebenden Gasentladungsplasmas zu veranschaulichen, wird gezeigt, wie sich eine Schicht positiver Ladung im Plasma mit einem Gebiet negativer Raumladung umgibt.

Berlin-Reinickendorf, im Februar 1933.

Über die Energieverteilung diffundierender langsamer Elektronen.

Von **M. Didlaukis** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1933.)

Untersucht wird die stationäre Wanderung langsamer Elektronen (nur elastische Stöße) durch ein Gas im elektrischen Felde. Eine neue Berechnung der Energieverteilung kommt zu einer beträchtlichen Abweichung von den bisherigen Annahmen über ihre Breite.

Einleitung. Die in Frage kommenden Atomeigenschaften, wie freie Weglänge, Persistenz[1]), Übergangswahrscheinlichkeiten beim Stoß, sind durch experimentelle Untersuchung der Elementarprozesse feststellbar und zum Teil auch schon ermittelt. Wir stellen im folgenden zunächst zwei Beziehungen auf zwischen den Größen, die diese Atomeigenschaften ausdrücken, einerseits und der Wahrscheinlichkeit $W(E)\,\mathrm{d}E$, daß ein Elektron die Energie E hat, und dem mittleren Geschwindigkeitsvektor $\overline{\overline{\mathfrak{v}}}(E)$ der Elektronen von der Energie E andererseits; und zwar auch bei nichtgleichförmiger Verteilung der Streurichtungen nach den Stößen, bei geschwindigkeitsabhängiger freier Weglänge und Vorkommen unelastischer Stöße, ausgenommen Ionisierungsstöße. Diese letzte Art Stöße erfordern anscheinend ebenso wie die Raumladungserscheinungen Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen unter den Teilchen. (Dagegen steht der Übertragung auf positive oder negative Ionen nichts im Wege.) Im Spezialfall nur elastischer Stöße gewinnen wir durch Elimination von $\overline{\overline{\mathfrak{v}}}$ eine Beziehung zwischen W und den Größen, die die Atomeigenschaften ausdrücken. Das führt zu Aussagen über die Verteilung W.

Bezeichnungen. N = Gesamtzahl der Elektronen, F = Feld, $eF/m = b$ = Beschleunigung, λ = freie Weglänge, $W(E)\,\mathrm{d}E$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron die Energie E hat, $s(E'E)\,\mathrm{d}E\,\Delta t$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Energie E' innerhalb der Zeit Δt durch Stoß nach dem Intervall $(E, \mathrm{d}E)$ geworfen wird, $s(E')\,\Delta t = \int s(E'E)\,\mathrm{d}E\,\Delta t$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Energie E' innerhalb Δt zusammenstößt, und schließlich $P(E'E)$ = Quotient des mittleren Geschwindigkeitsvektors nach einem Stoß $E' \to E$ durch den Geschwindigkeitsvektor vor

[1]) Siehe den Abschnitt „Bezeichnungen" weiter unten.

dem Stoß [d. h. die mittlere Geschwindigkeit nach einem solchen Stoß beträgt $\mathfrak{v}' P(E' E)$, wenn die Geschwindigkeit vor dem Stoß $\mathfrak{v}'$ war. P ist also die Persistenz[1]) beim Stoß]. Der über alle Teilchen der Absolutgeschwindigkeit $v = \sqrt{2E/m}$ genommene Mittelwert der Geschwindigkeitsvektoren $\mathfrak{v}$ heiße $\bar{\mathfrak{v}}$. Dann ist die Wanderungsgeschwindigkeit

$$\int \bar{\mathfrak{v}}\, W(E)\, \mathrm{d}E.$$

1. Allgemeine Beziehungen. Die erste Beziehung finden wir durch Betrachtung des Gleichgewichts der Durchschreitungen eines Energiewertes. Die Zahl d_F der Elektronen, die innerhalb eines Zeitelements Δt infolge Wirkung des *Feldes* einen Energiewert E durchschreiten (Energie gewinnende Elektronen positiv gerechnet), muß gleich sein der Zahl d_S der Elektronen, die innerhalb Δt infolge *Stoß* den Wert E durchschreiten (Energie verlierende Elektronen positiv gerechnet). Δt sei so klein, daß Glieder mit Δt^2 zu vernachlässigen sind. $\Omega(\mathfrak{v}_z, E)\, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron der Energie E in der Richtung z des Feldes die Geschwindigkeitskomponente $\mathfrak{v}_z$ hat, also $NW\, \mathrm{d}E \Omega\, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z$ = Zahl der Elektronen, die gleichzeitig in $(E, \mathrm{d}E)$ und $(\mathfrak{v}_z, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z)$ sind. Wie groß ist die Zahl der Elektronen, die innerhalb eines Zeitelements Δt infolge der Wirkung des Feldes einen Energiewert E in Richtung wachsender Energie durchschreiten? Δt sei so klein, daß diese Elektronen nur aus einem Energiegebiet stammen können, in dem W und Ω als konstant angesehen werden können. Der Energiezuwachs innerhalb Δt beträgt $mb\mathfrak{v}_z \Delta t$; also ist $NWmb\mathfrak{v}_z \Delta t \Omega\, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z$ die Zahl der Elektronen, die in $(\mathfrak{v}_z, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z)$ sind und innerhalb Δt den Energiewert E in positiver Richtung durchschreiten. Also ist

$$d_F = NWmb\Delta t \int \mathfrak{v}_z \Omega(\mathfrak{v}_z)\, \mathrm{d}\mathfrak{v}_z = NWmb\, \bar{\mathfrak{v}}\, \Delta t.$$

$d_F = d_S$ liefert

$$\bar{\mathfrak{v}}\, Wmb = \int_{y=0}^{E} \int_{E'=E}^{\infty} W(E')\, s(E' y)\, \mathrm{d}E'\, \mathrm{d}y - \int_{y=E}^{\infty} \int_{E'=0}^{E} W(E')\, s(E' y)\, \mathrm{d}E'\, \mathrm{d}y, \qquad (1)$$

was z. B. bei Kenntnis von $W(E)$ und $s(E' E)$ zur Berechnung von $\bar{\mathfrak{v}}$ dienen kann. Anschließend behandeln wir noch das Gleichgewicht der Betretungen und Verlassungen eines Energieintervalls $\mathrm{d}E$. e_F, a_F = Zahl der Elektronen,

[1]) J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase. Braunschweig 1926.

die während Δt durch Feldwirkung ein- bzw. austreten, e_S, a_S = Zahl der Elektronen, die während Δt durch Stoß ein- bzw. austreten.

$$a_F - e_F = \frac{\mathrm{d}\, d_F}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}E = N e F \frac{\mathrm{d}(W\mathfrak{v})}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}E\,\Delta t;$$

$$e_S = N\int W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E'\,\mathrm{d}E\,\Delta t; \quad a_S = N W(E)\,s(E)\,\mathrm{d}E\,\Delta t.$$

Also liefert[1]) $e_S + e_F = a_S + a_F$

$$eF\frac{\mathrm{d}(W\bar{\mathfrak{v}})}{\mathrm{d}E} = \int W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E' - W(E)\,s(E). \tag{2}$$

Die zweite allgemeine Beziehung finden wir durch Betrachtung des von den Elektronen im Intervall $(E, \mathrm{d}E)$ während Δt in der Feldrichtung zurückgelegten Gesamtweges. Dieser Weg $NW(E)\,\mathrm{d}E\,\bar{\bar{\mathfrak{v}}}\,\Delta t$ setzt sich zusammen aus dem Beitrag A der Teilchen, die in $(E, \mathrm{d}E)$ sind und während Δt nicht zusammenstoßen, dem Beitrag B der a_S, dem Beitrag C der e_S, dem Beitrag D der e_F für die Zeit ihrer Zugehörigkeit zu $\mathrm{d}E$, und dem Abzug E der a_F für die Zeit ihrer Nichtzugehörigkeit zu $\mathrm{d}E$. Wir gehen hier bis zu Gliedern mit Δt^2.

$$A = N W(E)\,\mathrm{d}E\,(1 - s(E)\,\Delta t)\left(\mathfrak{v}\,\Delta t + \frac{1}{2}\,b\,\Delta t^2\right),$$

$$B = N W(E)\,\mathrm{d}E\int_0^{\Delta t}\left(\bar{\mathfrak{v}}t + \frac{1}{2}\,b t^2\right)s(E)\,\mathrm{d}t$$

$$= N W\,\mathrm{d}E\,s(E)\left(\frac{\bar{\mathfrak{v}}}{2}\,\Delta t^2 + \frac{b}{6}\,\Delta t^3\right).$$

Der Mittelwert der Geschwindigkeitsvektoren über alle Teilchen, die von $(E', \mathrm{d}E')$ nach $(E, \mathrm{d}E)$ geworfen werden, ist $\overline{\overline{\mathfrak{v}'\,P(E'E)}} = \bar{\bar{\mathfrak{v}}}'\,P(E'E)$.

$$C = N\,\mathrm{d}E\int W(E')\,s(E'E)\,\bar{\mathfrak{v}}'\,P(E'E)\,\mathrm{d}E'\int_0^{\Delta t}(1 - s t)\,t\,\mathrm{d}t$$

$$+ N\,\mathrm{d}E\int W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E'\int_0^{\Delta t}\frac{b}{2}\,t^2\,\mathrm{d}t,$$

$$D = N m b W\,\bar{\mathfrak{v}}^2\,\frac{\Delta t^2}{2}; \qquad D + E = -N m b\,\frac{\mathrm{d}(W\bar{\mathfrak{v}}^2)}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}E\,\frac{\Delta t^2}{2}.$$

[1]) In ZS. f. Phys. **77**, 353, 1932 setzte ich einfach e_S gleich a_S. Über diesen Fehler klärte mich liebenswürdigerweise Herr Druyvesteyn auf mit dem Hinweis auf den Fall, daß die Elektronen bei jedem Stoß ihre gesamte Energie verlieren. Hier ist $e_S = 0$ (außer für $E = 0$), a_S dagegen nicht. Soweit sie von diesem Fehler beeinflußt sind, werden die Ausführungen der zitierten Note durch das Folgende überholt.

Also ergibt sich aus $N W(E)\,\mathrm{d}E\,\bar{\bar{v}}\,\Delta t = A + B + C + D + E$

$$W(E)\,s(E)\,\bar{\bar{v}} + m b\,\frac{\mathrm{d}\,(W\,\bar{\bar{v}}^2)}{\mathrm{d}E} = W b + \int \bar{\bar{v}}'\,P(E'E)\,W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E'$$

oder wegen (2) und

$$m\,\bar{\bar{v}}\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{\bar{v}}}{\mathrm{d}E} = \frac{\bar{\bar{v}}}{v}\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{\bar{v}}}{\mathrm{d}\,v}$$

$$W b\left(1 - \frac{\bar{\bar{v}}}{v}\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{\bar{v}}}{\mathrm{d}\,v}\right)$$

$$= \bar{\bar{v}} \int W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E' - \int \bar{\bar{v}}'\,P(E'E)\,W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E'. \qquad (3)$$

2. Spezialfall nur elastischer Stöße. Welche Form haben hier (3) und (1)? Der mittlere Energieverlust pro Stoß beträgt fE, wobei $f \approx 2\,m/M$ (M = Masse eines Gasmoleküls). Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß der Energieverlust bei jedem einzigen Stoß genau fE beträgt. Da sich $\bar{\bar{v}}'$, P und s innerhalb Ef unwesentlich ändern, wird (3)

$$\frac{W b\left(1 - \frac{\bar{\bar{v}}}{v}\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{\bar{v}}}{\mathrm{d}\,v}\right)}{\bar{\bar{v}}\,(1-P)} = \int_{E}^{E(1+f)} W(E')\,s(E'E)\,\mathrm{d}E' = W(E + Ef)\,s(E). \qquad (4)$$

Wegen $\bar{\bar{v}} \ll v$ in der Umgebung des Maximums von W kann hier $\frac{\bar{\bar{v}}}{v}\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{\bar{v}}}{\mathrm{d}\,v}$ gegen 1 vernachlässigt werden. Aus (1) wird

$$\frac{\bar{\bar{v}}\,m\,b}{s} = \int_{0}^{Ef} \frac{W(E+x)}{W(E)}\,\mathrm{d}x \approx \frac{W(E) + W(E+Ef)}{W(E)}\,\frac{Ef}{2}. \qquad (5)$$

An der Stelle des Maximums von W, die wir mit $E = E_0$ bezeichnen, erhalten wir für $\bar{\bar{v}}$ aus (4) und (5)

$$\bar{\bar{v}}_0 = \frac{b}{s_0\,(1-P_0)} = \frac{e F \lambda_0}{m\,v_0\,(1-P_0)} \qquad (6)$$

und

$$\bar{\bar{v}}_0 = \frac{s_0\,E_0\,f}{m\,b} = \frac{m f v_0^3}{2\,e F \lambda_0}, \qquad (7)$$

woraus sich ergibt

$$E_0 = \frac{e F \lambda_0}{\sqrt{2 f\,(1-P_0)}}. \qquad (8)$$

Multiplikation von (4) und (5) liefert mit (8) und $\frac{E}{E_0} = \eta$

$$\frac{1-P_0}{1-P}\,\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}\,\frac{2}{\eta^2} = \frac{W(\eta+\eta f)}{W(\eta)} + \frac{W^2(\eta+\eta f)}{W^2(\eta)}$$

oder

$$\frac{W(\eta+\eta f)}{W(\eta)} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2}{\eta^2}\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}\frac{1-P_0}{1-P}}. \tag{9}$$

Für $\frac{\lambda^2}{1-P} = \text{const} = \frac{\lambda_0^2}{1-P_0}$ wird (9) in der Umgebung von $\eta = 1$ erfüllt durch[1])

$$W = W_0 \left(\frac{\eta + \sqrt{\eta^2+8}}{4\eta^3}\right)^{\frac{1}{2f}} e^{-\frac{1}{2f}\left(\frac{\sqrt{\eta^2+8}}{\eta} - 3\right)}, \tag{10}$$

und zwar für die Werte $\eta = 1{,}06$ und $0{,}94$, bei denen die Funktion bereits fast Null ist, immer noch bis auf $4^0/_{00}$. Für $\frac{\lambda^2}{1-P} = \frac{\lambda_0^2}{1-P_0}\eta$ wird (9) um $\eta = 1$ erfüllt durch

$$W = W_0 \left(\frac{4+\eta+\sqrt{\eta^2+8\eta}}{8\eta^3}\right)^{\frac{1}{2f}} e^{-\frac{1}{f}\left(\frac{\sqrt{\eta^2+8\eta}}{\eta} - 3\right)}, \tag{11}$$

und zwar für die Werte $\eta = 1{,}1$ und $0{,}9$, bei denen diese Funktion fast Null geworden ist, immer noch bis auf $2^0/_{00}$. Für $\frac{\lambda^2}{1-P} = \frac{\lambda_0^2}{1-P_0}\eta^2$ ist

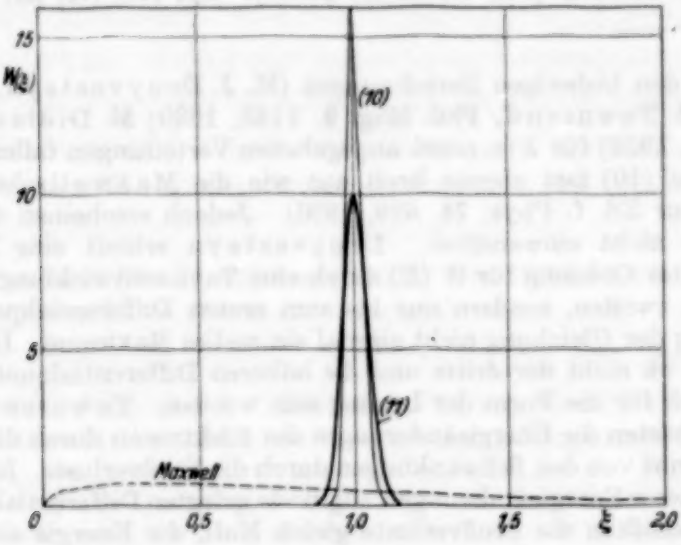


Fig. 1.

Energieverteilungen nach Maxwell und nach den Formeln (10) und (11). Molekulargewicht des Gases = 1. ξ = normierte Energie (mittlere Energie = 1); $W(\xi)$ = Energiewahrscheinlichkeit.

$W = \text{const}$. Die Figur 1 liefert ein Bild vom Verlauf der Funktionen (10) und (11), und zwar mit $1/2f = M/4m = 450 \cdot (M = M_H)$. Für Gase

[1]) Man findet diese Funktion durch die Annäherung $W(\eta+\eta f) = W(\eta) + \eta f W'(\eta)$ und Integration.

mit größerem Molekulargewicht sind die Verteilungen also noch viel schmaler. Die Bestimmung von W_0 geschah graphisch. Die Abszisse ist nicht $E/E_0 = \eta$, sondern $E/\overline{E} = \xi$, was für so schmale Verteilungen fast dasselbe ist. Nennenswerte Schwankungen der Energie um die mittlere kommen also nur dann vor, wenn $\frac{\lambda^2}{1-P}$ mit E steiler als $\frac{\lambda_0^2}{1-P_0}\frac{E}{E_0}$ ansteigt. Zum Vergleich ist die Maxwellsche Verteilung eingezeichnet[1]). Für die Wanderungsgeschwindigkeit diffundierender langsamer Elektronen ergibt sich also wegen der Schmalheit der Verteilung[2]) (falls nicht um die betreffende Gleichgewichtsenergie E_0 herum $\frac{\lambda^2}{1-P}$ steiler als $\frac{\lambda_0^2}{1-P_0}\frac{E}{E_0}$ ansteigt)

$$\frac{eF\lambda_0}{m v_0 (1-P_0)} = \frac{m f v_0^3}{2eF\lambda_0} = \frac{(eF\lambda_0)^{1/2}}{(mM)^{1/4}(1-P_0)^{3/4}}.$$

Die vorliegenden experimentellen Kenntnisse[3]) über die in Frage kommenden Atomeigenschaften gestatten für einige Gase Aussagen über die Breite der Energieverteilung von im elektrischen Felde durch sie diffundierenden langsamen Elektronen (nur elastische Stöße). Bei He, Ne, Ar, O_2, K, NO

---

[1]) Die in den bisherigen Berechnungen (M. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930; J. S. Townsend, Phil. Mag. **9**, 1145, 1930; M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **74**, 624, 1932) für λ = const angegebenen Verteilungen fallen im Gegensatz zu Formel (10) fast ebenso breit aus wie die Maxwellsche Verteilung. (Siehe die Figur ZS. f. Phys. **74**, 629, 1930). Jedoch erscheinen diese älteren Berechnungen nicht einwandfrei. Druyvesteyn erhielt eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für $W(E)$ durch eine Taylorentwicklung. Geht man nicht bis zum zweiten, sondern nur bis zum ersten Differentialquotienten, so hat die Lösung der Gleichung nicht einmal ein reelles Maximum. Daher taucht die Frage auf, ob nicht der dritte und die höheren Differentialquotienten auch noch wesentlich für die Form der Lösung sein würden. Townsend und Didlaukis betrachteten die Energieänderungen der Elektronen durch die Bewegung im Felde getrennt von den Schwankungen durch die Stoßverluste. In den für die Betrachtung dieser Energieänderungen zugrunde gelegten Differentialgleichungen der Diffusion müßten die Stoßverluste gleich Null, die Energie also von dem in der Feldrichtung zurückgelegten Wege abhängig angenommen werden. Diese Bedenken veranlassen mich, meine neue Rechnung zu veröffentlichen. Eine experimentelle Prüfung scheint möglich nach einer von P. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917 angewandten Gegenfeldmethode.

[2]) Die bei unserem früheren (ZS. f. Phys. **77**, 355, 1932) Berechnungsversuch des „Vielfachstoßquerschnitts" aus dem „Einzelstoßquerschnitt" und der Persistenz P erhaltenen Werte (in der dortigen Figur durch Kreise und Punkte angedeutet) sind also um 10% zu erhöhen.

[3]) Siehe C. Ramsauer u. R. Kollath, Handb. d. Phys. XXII, [2], S. 243, 1933.

sollte demnach die Energieverteilung stets außerordentlich schmal sein, dagegen bei einigen Gasen nicht für jede mittlere Energie. Nennenswerte Schwankungen der Energie um die mittlere sollten vorkommen $\left(\frac{\lambda^2}{1-P}\right.$ scheint erheblich steiler anzusteigen als $\left.\frac{\lambda_0^2}{1-P_0}\frac{E}{E_0}\right)$, bei H_2 vielleicht oberhalb 6,25 Volt, bei N_2 vermutlich zwischen 2,2 und 4,8 Volt, bei CO zwischen 2,2 und 5,3 Volt, bei CO_2 zwischen 4 und 5,3 Volt. Auf den Fall unelastischer Zusammenstöße hoffe ich zurückzukommen.

Berlin-Tempelhof, Wittekindstr. 85.

Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege.

Von **Heinrich Kuhn** und **Sven Arrhenius** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1933.)

Die Abnahme der Bandenabsorption des Cadmiumdampfes mit steigender Temperatur wird gemessen. Daraus ergibt sich die Dissoziationswärme des Polarisationsmoleküls Cd_2 zu $D = 2{,}0 \pm 0{,}5$ kcal. Dieser Wert stimmt mit dem nach der Londonschen Theorie aus den Dispersions-f-Werten abgeschätzten Verhältnis $D_{Cd_2} : D_{Hg_2}$ überein. Die kontinuierliche Absorption zeigt stellenweise, wie beim Quecksilber, einen positiven Temperaturkoeffizienten; sie stellt also das Spektrum eines Atompaares im Stoßzustand dar. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Umgebung der Interkombinationslinie 3261 Å wird diskutiert.

Die Atome der zweiten Spalte des periodischen Systems gehen untereinander keine echte chemische Bindung ein, sie sind im Dampfzustand im wesentlichen einatomig, wie das vor allem am Quecksilberdampf bekannt ist. Theoretisch folgt dieses Verhalten daraus, daß sich die Spinmomente der beiden Valenzelektronen im Atom gegenseitig absättigen und damit eine abgeschlossene Schale bilden. Valenzbetätigung der Atome untereinander ist dadurch nur in angeregten Zuständen der Atome möglich. Die Banden, die bei hohen Dampfdichten in den Absorptionsspektren von Quecksilber, Cadmium und Zink auftreten, rühren teilweise von Atomen im Augenblick ihres Zusammenstoßes her, teilweise aber auch von wirklichen, gequantelten Molekülen Hg_2, Cd_2, Zn_2. Sie sind als Polarisationsmoleküle aufzufassen, zustandegekommen durch die Anziehungswirkung, die sich in den van der Waalsschen Kräften bemerkbar macht, und die auf Grund der Wellenmechanik von Eisenschitz und London[1]) der Berechnung zugänglich gemacht worden ist. Zwar sind inzwischen auch bei einer Reihe von anderen Atomen Polarisationsmoleküle spektroskopisch mit Sicherheit festgestellt worden (Hg, Ar, Hg Kr, Hg X, Alkalien), doch ist bisher Hg_2 das einzige Polarisationsmolekül, über das quantitative Daten vorliegen. Seine Dissoziationswärme wurde zu $1{,}6 \pm 0{,}5$ kcal festgestellt[2])[3]), für sein Grundschwingungsquant wurde ein Wert von 36 cm^{-1} wahrscheinlich gemacht[3]).

---

[1]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 520, 1930; F. London, ebenda **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

[2]) E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

[3]) H. Kuhn u. K. Freudenberg, ebenda **76**, 38, 1932.

Über die Dissoziationswärmen von Cd_2 und Zn_2 sind zwar einerseits von Winans[1]) Angaben aus der Struktur der Spektren gemacht worden. Durch eine notwendig gewordene Modifikation der von ihm gegebenen, an sich richtigen Deutung geht jedoch die Möglichkeit der Dissoziationswärmebestimmung völlig verloren[2]). Andererseits liegen Messungen von Jablonski[3]) und Mrozowski[4]) vor, die im Prinzip auf einer von Pringsheim zur Dissoziationswärmebestimmung von Na_2 verwandten Methode beruhen: Man mißt (nach einem indirekten Verfahren) die Stärke der Bandenabsorption im gesättigten Dampf als Funktion der Temperatur. Die so gefundene Dampfdruckkurve des Molekülgases liefert die Verdampfungswärme des Moleküls und damit die Dissoziationswärme. Dieses Verfahren ist aber nur anwendbar, wenn die Dissoziationswärme nicht klein gegen die Verdampfungswärme des Atoms ist. Anderenfalls überlagert sich der starken Zunahme der Molekülkonzentration infolge der Dichtesteigerung nur eine sehr kleine Abnahme infolge der Temperatursteigerung. Die an Quecksilber nach dieser sowie nach der direkten Methode ausgeführten Messungen beweisen die Unanwendbarkeit der Sättigungsdruckmethode, so daß auch die Messungen an Cd und Zn abzulehnen sind. Über die Dissoziationswärmen von Cd_2 und Zn_2 liegen also selbst größenordnungsmäßig keine experimentellen Anhaltspunkte vor.

Meßmethode. Das Ziel der Untersuchung war die Messung der Dissoziationswärme von Cd_2. Die Anwendung einer rein spektroskopischen Methode ist nicht möglich, solange keine Oszollationsstruktur in den Cadmiumbanden beobachtet ist. Die einzige Möglichkeit schien daher die direkte thermisch-optische Messung nach dem Verfahren von Franck, Grotrian und Koernicke: Man beobachtet spektroskopisch die Stärke der Absorption der Cd_2-Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur des Dampfes bei konstanter Dichte, also im ungesättigten Dampf. Die Schwierigkeiten bestehen dabei in folgendem: Die Dissoziationswärme war von vornherein als klein zu erwarten, die Abnahme der Molekülkonzentration mit der Temperatur daher als sehr gering. Es ist also ein großes Temperaturintervall erforderlich. Andererseits ist der Dampfdruck des Cadmiums so niedrig, daß zur Erzielung hinreichender Absorptionsstärke schon eine hohe Temperatur (etwa 1000^0 abs.) nötig ist. Die Spanne bis

---

[1]) J. Gr. Winans, Phil. Mag. **7**, 556, 1929; Phys. Rev. **37**, 897, 1931.
[2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **72**, 462, 1931.
[3]) A. Jablonski, Bull. Acad. Pol. 1928, S. 163; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.
[4]) S. Mrozowski, Nature **125**, 528, 1930; ZS. f. Phys. **62**, 314, 1930.

zur maximal erreichbaren Temperatur (etwa 1400° abs.) ist damit relativ klein. Daher ist große Exaktheit der Dampfdruckmessung erforderlich bzw. die Genauigkeit des erzielten Resultats ist gering. Jede andere Methode, die wie das Sättigungsdruckverfahren auf noch kleinere Temperaturbereiche beschränkt ist, ist jedenfalls aussichtslos.

Die Apparatur ist die schon früher (H. Kuhn und K. Freudenberg, l. c.) beschriebene: Ein 60 cm langes Quarzrohr, das sich in einem Platinofen befand mit einem Ansatzrohr in einem besonderen Ofen zur Regulierung des Dampfdruckes. Als notwendig erwies es sich jetzt noch, den starken Temperaturgradienten längs des Ofens durch Hilfsheizwicklungen herabzusetzen. Die Temperatur in dem Hauptofen wurde an mehreren Stellen gemessen und gemittelt. Die Temperatur im Ansatzofen wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer bestimmt und während einer Aufnahme auf 1° konstant gehalten.

Die Beobachtungen wurden an der Bande 3178 Å ausgeführt, deren Zugehörigkeit zum Cd_2 von Mrozowski (l. c.) sichergestellt worden ist. Es traten zwar auch die benachbarten, von Mohler und Moore[1]) beobachteten, viel schärferen Bandkanten auf, doch mit stark wechselnder Intensität, im Einklang mit Mrozowskis Ergebnis, daß diese Banden Verunreinigungen zuzuschreiben sind. Die Bande 3178 Å entspricht vermutlich den Woodschen Quecksilberbanden bei 2340 Å, also einem Übergang $^1S - {}^3P_2$ des Atoms[2]). Auffallend ist ihre relativ große Intensität. Sie erscheint nämlich etwa bei der gleichen Dampfdichte wie die Woodschen Hg-Banden, obwohl im Cd die Übergangswahrscheinlichkeit der „erlaubten" Interkombination $^1S - {}^3P_1$ zwölfmal kleiner als im Hg ist. Das bedeutet, daß im Cd das Verbot für den Übergang $^1S - {}^3P_2$ durch die Molekülbildung stärker durchbrochen wird als im Hg. Da im Cd die Triplettaufspaltung kleiner und die Bindungsenergie größer ist als im Hg, ist diese stärkere Durchbrechung der Auswahlregel für j verständlich.

Meßergebnisse. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln verursachten unvermeidliche, kleine Schwankungen der Bedingungen schon merkliche Änderungen des Resultats, so daß eine größere Zahl von Messungen ausgeführt werden mußte, um einen zuverlässigen Wert der Dissoziationswärme zu erhalten. Es wurden stets auf einen Film mehrere Absorptionsaufnahmen gebracht, die teilweise bei niedriger Temperatur (etwa 1000° abs.),

[1]) F. L. Mohler u. H. R. Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 74, 1927.
[2]) Das folgt aus der Lage nahe bei der verbotenen Linie $^1S - {}^3P_2$ (3142 Å) und der Kleinheit der Molekülbindungsenergie (vgl. H. Kuhn, l. c. u. H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.).

teilweise bei hoher Temperatur (etwa 1450° abs.) und höherem Druck aufgenommen wurden, und zwar wurde die Druckerhöhung so gewählt, daß ungefähr die gleiche Absorptionsstärke erreicht wurde. Ob die Absorption größer oder kleiner war, wurde durch Photometrieren festgestellt. Aus jedem Aufnahmenpaar wurde für die Annahme genau gleicher Absorption die Dissoziationswärme berechnet. Die so gefundenen Werte sind somit — je nach dem Ergebnis der Photometrierung — obere oder untere Grenzwerte der wahren Dissoziationswärme. Die ersteren sind in der Fig. 1 durch Kreuze, die letzteren durch Kreise wiedergegeben. Es ergibt sich ein wahrscheinlichster Wert von 2,0 kcal mit einer Streuung der Meßwerte von 0,2 kcal. Um den der Methode anhaftenden Unsicherheiten Rechnung zu tragen, kann als Endresultat

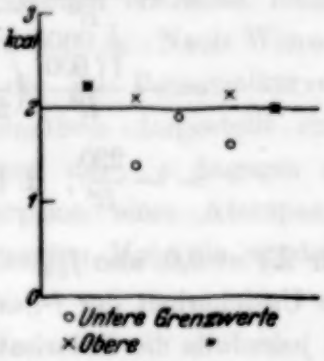


Fig. 1.

$$\underline{2{,}0 \pm 0{,}5 \text{ kcal}}$$

angesehen werden.

Vergleich mit der Theorie. Das Potential der Anziehung zweier Atome durch die Polarisationskraft ist nach Eisenschitz und London (l. c.) durch $U = -C/R^6$ gegeben, wobei R der Kernabstand ist, und die Konstante C sich berechnen läßt, wenn die Stärken und Frequenzen der Absorptionslinien gegeben sind. Für zwei Hg-Atome findet London $U = -159/R^6$ (R in Å, U in Volt). Wie die Rechnung zeigt, genügt es, die Wirkung der Singulettresonanzlinie einzusetzen und die Wirkung aller anderen Absorptionslinien einschließlich des Grenzkontinuums in einen einzigen virtuellen Übergang von der Frequenz der Seriengrenze zusammenzuziehen. Leider ist für Cadmium nur der f-Wert der Resonanzlinie bekannt: $f_{01} = 1{,}2$[1]) (die Wirkung der Interkombinationslinie ist hier völlig zu vernachlässigen). Man kann aber annehmen, daß die f-Summe, die für Hg nach den Dispersionsmessungen[2]) 3,5 beträgt[3]), für Cd nahezu dieselbe Größe hat. Sie dürfte wohl wegen des geringeren Eintauchens der Grundbahn etwas kleiner sein. Setzen wir daher für die Summe der anderen

---

[1]) W. Kuhn, Die Naturwissensch. **14**, 48, 1926.

[2]) G. Wolfssohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

[3]) Das gilt nur unter der vereinfachenden Voraussetzung zweier Eigenfrequenzen der angegebenen Art, sonst wird $\sum f$ etwas kleiner.

f-Werte $f_{02} = 2$ ein, was $\sum f = 3{,}2$ entspricht, so erhalten wir nach der Londonschen Formel

$$E = -\frac{17600}{R^6} \cdot \sum \frac{f_{0k} \cdot f_{0k'}}{(E_k - E_0)\,(E_{k'} - E_0)\,(E_k + E_{k'} - 2E_0)}$$

$$= -\frac{17600}{R^6} \cdot \left(\frac{2^2}{2 \cdot 9^3} + \frac{1{,}2^2}{2 \cdot 5{,}4^3} + \frac{2 \cdot 2 \cdot 1{,}2}{5{,}4 \cdot 9 \cdot 14{,}4} \right)$$

$$= -\frac{220}{R^6}, \text{ d. h. } C = 220.$$

Für $\Sigma f = 3{,}0$, also $f_{02} = 1{,}8$ erhält man $205/R^6$. Der Fehler, der durch die Unsicherheit der f-Summe entsteht, ist daher nicht allzu groß, sicher ist jedenfalls die Polarisationskraft etwas größer als beim Hg[1]).

Die Dissoziationswärmen selbst lassen sich aus diesem Anziehungspotential allein nicht entnehmen, da man das Abstoßungspotential nicht kennt. Wenn wir aber annehmen, daß die Abstoßungskräfte bei Hg und Cd in etwa der gleichen Entfernung merklich werden, gibt uns C_{Cd}/C_{Hg} eine Abschätzung für das Verhältnis der Dissoziationswärmen. Wir finden

$$D_{Cd_2} = D_{Hg_2} \frac{C_{Cd}}{C_{Hg}} = 1{,}6 \frac{220}{160} = 2{,}2 \text{ kcal}.$$

Die Annahme gleicher Atomradien ist, wie die Daten der Atomvolumina im festen Zustand zeigen, wohl ungefähr gerechtfertigt[2]).

Der theoretisch abgeschätzte Wert stimmt somit hinreichend genau mit dem experimentellen überein. Besonders interessant ist diese Übereinstimmung deshalb, weil entgegen der oberflächlichen Erwartung sich für das leichtere Element eine größere Polarisierbarkeit ergibt als Folge der langwelligeren Lage der Resonanzlinie.

Schon früher wurde auf einen vermutlichen Zusammenhang der Dissoziationswärme des Hg_2 mit der Verdampfungswärme hingewiesen[3]). Es liegt daher nahe, das Verhältnis der Dissoziationswärme zu der Verdampfungswärme für Hg und Cd zu vergleichen. Für das erstere findet man $14/1{,}6 = 9$, für das letztere $24/2 = 12$. Die Verdampfungswärme steigt also von Hg zu Cd schneller als die Dissoziationswärme. Die Berechtigung, das Metall als ein durch Polarisationskräfte zusammengehaltenes Aggregat neutraler Atome aufzufassen, ist natürlich bei Cadmium noch

---

[1]) Das folgt schon aus dem größeren Brechungsindex des Cd-Dampfes ($n - 1$ ist etwa $1^1/_2$mal so groß wie für Hg-Dampf).

[2]) Vgl. auch die wellenmechanische Berechnung der Atomradien bei J. G. Slater, Phys. Rev. **36**. 57. 1930.

[3]) H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.

zweifelhafter als bei Quecksilber, das durch seine geringe Leitfähigkeit eine Sonderstellung hat.

Die kontinuierlichen Absorptionsgebiete. Die Absorption, die sich von der Singulettresonanzlinie 2288 Å nach langen Wellen erstreckt, reichte bei den hier verwandten Drucken schon bis etwa 3000 Å. Nach Winans kommt sie durch die Übergänge zustande, die im Potentialkurven-Schema der Fig. 2 durch b_1 und c schematisch dargestellt sind. b_1 stellt ein nicht aufgelöstes Bandenspektrum dar, c dagegen ein echtes Kontinuum, das durch die Lichtabsorption eines Atompaares während des Stoßes unter Bildung eines angeregten Moleküls entsteht.

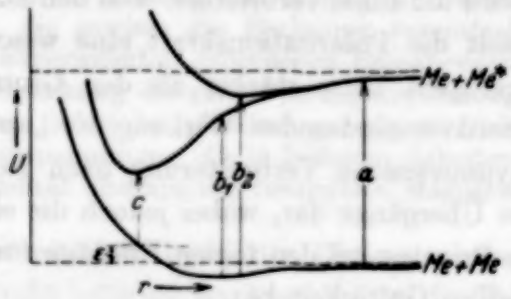


Fig. 2.

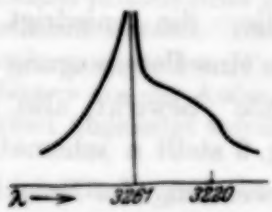


Fig. 3.

Wegen der positiven Energie ε des Anfangszustandes muß im langwelligen Teil des Absorptionsgebietes ein positiver Temperaturkoeffizient der Absorption (bei konstanter Dichte) auftreten. Dieses Verhalten wurde an dem Interkombinationsübergang des Hg nachgewiesen[1]), womit ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht wurde.

Im Cadmiumdampf zeigen die Aufnahmen an dem zur Singulettlinie gehörenden Kontinuum, daß auch hier an seinem langwelligen Ende mit wachsender Temperatur und gleichbleibender Dichte eine geringe Verstärkung der Absorption auftritt.

Die Absorption in der unmittelbaren Nähe der Singulettlinie wurde ebenfalls nur qualitativ untersucht. Die Veränderung der Absorption mit der Temperatur ist hier sehr gering. Die Möglichkeit, daß an irgendeiner Stelle des Spektrums langwelliger als 2250 Å ein Temperaturkoeffizient vorhanden ist, der eine Dissoziationswärme von auch nur 3 kcal oder mehr liefern würde, liegt jedenfalls außerhalb der Fehlermöglichkeiten dieser Messungen.

Ein merkwürdiges Verhalten, das von dem am Hg-Dampf bekannten abweicht, zeigt die kontinuierliche Absorption, die sich an die Interkombinationslinie 3261 Å anschließt. Bei niedrigen Drucken ist die Absorptions-

[1]) H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.

linie ausgesprochen nach langen Wellen hin verbreitert. Bei wachsendem Druck wird die Verbreiterung jedoch symmetrisch und schließlich überwiegt bei den höchsten, verwandten Drucken (etwa 1 Atm.) die Verbreiterung nach Violett. Der Absorptionskoeffizient hat den in Fig. 3 schematisch dargestellten Verlauf.

Die bei niedrigen Drucken beobachtbare, bevorzugt langwellige Verbreiterung der Linie (Fig. 3, Mitte) ist zweifellos so zu erklären, wie die bei vielen Atomen auftretenden, unsymmetrischen sehr kleinen Druckverbreiterungen[1]): Durch die Einwirkungen benachbarter Atome (die aber noch viel weiter als der gaskinetische Stoßradius entfernt sind), die sogenannten „optischen Stöße", wird die Linie verbreitert. Bei den Drucken, die hier in Frage kommen, spielt die Polarisationskraft eine wesentliche Rolle. Sie erniedrigt den angeregten Term stärker als den Grundterm, was eine Bevorzugung der frequenzvermindernden Wirkung der „optischen Stöße" bewirkt, also eine unsymmetrische Verbreiterung nach Rot. In Fig. 3 stellt a schematisch diese Übergänge dar, wobei jedoch die einfache Anwendung des Franck-Condon-Prinzips bei den feinen Effekten für große Kernabstände nur noch qualitative Gültigkeit hat.

Bei höheren Drucken wird die Wirkung der Moleküle merklich. Sie verursachen infolge der Übergänge b_1 eine weitere, grobe Verbreiterung nach langen Wellen hin. Bei noch höheren Drucken treten schließlich die Übergänge c der noch selteneren gaskinetischen Stoßzustände hinzu, die die weite Ausdehnung nach Rot hin verursachen. Daß die durch b_1 und c hervorgerufene Rotverwaschung beim Cd bei 1 Atm. Druck erst so groß ist wie die im Hg bei etwa 200 mm Druck, folgt ohne weiteres aus der bei Cd etwa zwölfmal so geringen Absorptionsstärke des Interkombinationsüberganges. Bei höheren Drucken würde sich auch hier zweifellos eine viel weitere Ausdehnung nach langen Wellen zeigen.

Die Abweichung von dem Verhalten des Hg beschränkt sich somit auf den kurzwelligen, ausgesprochen stufenförmigen Ausläufer der Absorption. Die zwangloseste Erklärung ist offenbar, hierin den Übergang b_2, das Analogon zu der Quecksilberbande 2540 Å zu sehen. Eine geringe Verschiebung der Potentialkurven des Cd_2 im Vergleich zu Hg_2 genügt, um die Verschiebung der Bande von der langwelligen Seite der Linie (Hg) auf die kurzwellige (Cd) zu erklären.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1933.

[1]) Vgl. hierzu W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 433, 1933, wo sich auch eine Zusammenstellung und Kritik der weiteren Literatur findet.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. II[1]).

Von **M. Kersten** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1933.)

Die durch Zug- oder Druckbelastung erzeugte Änderung der Remanenz wird auf Grund der Theorie von R. Becker für solche ferromagnetische Stoffe berechnet, die gewisse die Rechnung vereinfachende Voraussetzungen erfüllen. Aus der experimentell gefundenen Remanenzänderung können mittels einer einfachen Beziehung die mittleren Eigenspannungen σ_i bestimmt werden. Dieses Verfahren liefert bei plastisch gerecktem Nickeldraht nahezu dieselben Werte der Eigenspannungen, die in früheren Arbeiten des Verfassers aus der Anfangspermeabilität und aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit abgeleitet wurden.

Die mittlere Größe der Eigenspannungen von (plastisch) gerecktem Nickeldraht habe ich im Anschluß an die Theorie von R. Becker[2]) aus der Anfangspermeabilität und aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit berechnet[3]). Die ersten Versuche an Nickeldraht zeigten bereits qualitativ, daß auch die Änderung, die die Remanenz durch Zugbelastung erleidet, von den Eigenspannungen abhängt, denn die gleiche Zugspannung bewirkte bei weichen Drähten eine mehrfach größere Remanenzverminderung als bei harten[4]).

Im folgenden soll der quantitative Zusammenhang zwischen Eigenspannungen und Remanenzänderung bei Zug- oder Druckbelastung dargestellt werden. Dabei wird die Rechnung — wie früher — auf solche Ferromagnetika beschränkt, bei denen mit hinreichender Annäherung im Einkristall isotrope Magnetostriktion bei magnetischer Sättigung angenommen werden darf. Außerdem werden so große Eigenspannungen vorausgesetzt, daß die Kristallenergie neben der elastischen Energie der Eigenspannungen vernachlässigt werden darf[5]). Nach den Messungen von Lichtenberger[6]) gelten diese Bedingungen in der Eisen-Nickelreihe

---

[1]) Mitteilung I s. ZS. f. Phys. **76**, 505, 1932.

[2]) R. Becker, ebenda **62**, 253, 1930; **64**, 660, 1930.

[3]) M. Kersten, ebenda **71**, 558, 1931; **76**, 505, 1932; ZS. f. techn. Phys. **12**, 665, 1931.

[4]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 669, 1930, Fig. 2, 3, 4.

[5]) Die gleichen Voraussetzungen wie in I.

[6]) F. Lichtenberger, Ann. d. Phys. **15**, 69, 1932, Fig. 17.

etwa zwischen 50 und 70, sowie zwischen 85 und 100% Nickelgehalt, wenn das Material nicht zu weich ist.

Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes bevorzugt die spontane Magnetisierung nach R. Becker in jedem homogen verspannten, kleinen Teilbereich eines Ferromagnetikums die Richtung einer extremen Hauptspannung, die „elastische Vorzugslage", und zwar bei positiver Magnetostriktion die Richtung der größten Zugspannung, bei negativer Magnetostriktion die der größten Druckspannung. Die remanente Magnetisierung eines solchen Bereiches, die nach dem Abschalten eines zur (technischen) Sättigung ausreichenden Feldes H zurückbleibt, ist daher gegeben durch die in die Feldrichtung weisende Komponente der in der Vorzugslage festgehaltenen Magnetisierung vom Betrage J_∞. Für das gesamte Ferromagnetikum erhalten wir durch Mittelung über alle Teilbereiche die pauschale Remanenz

$$J_R = J_\infty \cdot \overline{\cos\vartheta}^{1}) \quad (0 \leqq \vartheta \leqq \pi/2), \tag{1}$$

worin J_∞ die Sättigungsmagnetisierung und ϑ den Winkel zwischen der Richtung des Feldes H und der extremen Hauptspannung (Vorzugsrichtung) bedeuten. Im Falle isotroper Verteilung der Eigenspannungen und ohne äußere mechanische Belastung ergibt sich $J_R = 0{,}5\, J_\infty$.

Ein von außen angelegter Zug σ überlagert sich den Eigenspannungen σ_i und verändert die Richtungen der Hauptspannungen. Entsprechend drehen sich die Magnetisierungsvektoren mit den Hauptspannungsrichtungen. Die mit dieser Drehung gekoppelte Änderung der Remanenz ist bei einer bestimmten von außen angelegten kleinen Spannung σ ($\ll \sigma_i$) offenbar proportional der Sättigungsmagnetisierung J_∞ und umgekehrt proportional den Eigenspannungen σ_i, denn für die Drehung der Vorzugslagen ist das Verhältnis σ/σ_i maßgebend. Wir erwarten eine Beziehung von der Form

$$\left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = J_\infty \left(\frac{\partial \overline{\cos\vartheta}}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = c\,\frac{J_\infty}{\sigma_i}, \tag{2}$$

wenn wir die Eigenspannungsgröße σ_i ähnlich definieren wie in früheren Arbeiten.

Aufgabe der folgenden Rechnung ist die Bestimmung der Konstante c. Das Ergebnis ist bereits im Rahmen einer allgemeinen mathematischen Behandlung von R. Becker enthalten[2]). Wegen der unmittelbareren

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 267, 1930.
[2]) R. Becker, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **11**, 10, 1932.

Anschaulichkeit soll jedoch hier auf die Wiedergabe der ursprünglichen primitiveren Rechnungsweise nicht verzichtet werden.

Es wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß die durch Eigenspannungen bewirkten Dehnungen durch Rotationsellipsoide mit den Vorzugsrichtungen als Hauptachsen dargestellt werden können. Wegen der später ohnehin erforderlichen Mittelung über alle im Material vorhandenen Dehnungsellipsoide darf darauf verzichtet werden, die Rechnung für ein allgemeines dreiachsiges Dehnungsellipsoid durchzuführen.

Solange von außen keine mechanische Belastung angelegt wird, besteht infolge der Eigenspannungen in jedem homogenen Spannungsbereich für die Abweichung φ von der Hauptachse die Dehnung

$$\frac{\delta l}{l} = \varepsilon = \varepsilon_i \cos^2 \varphi$$

mit

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E}\left(1 + \frac{1}{m}\right)\left(\sigma_1 - \frac{\sigma_2 + \sigma_3}{2}\right) = \frac{1}{E}\left(1 + \frac{1}{m}\right)\sigma_i$$

(E Elastizitätsmodul, $1/m$ Querzahl, σ_1 extreme Hauptspannung in der Vorzugslage, σ_2, σ_3 die beiden anderen Hauptspannungen). Dabei wird die Querdehnung $\varepsilon_{\varphi = \pi/2}$ zur Vereinfachung der Rechnung willkürlich gleich Null gesetzt, denn für die magnetische Wirkung der elastischen Verzerrung ist allein die Differenz ε_i der Längs- und der Querdehnung maßgebend.

Durch Überlagerung der Eigenspannung σ_i und einer homogenen, von außen in der Feldrichtung angelegten Spannung σ ergibt sich in der durch Feldrichtung und Hauptachse bestimmten Symmetrieebene die Dehnung

$$\frac{\delta l}{l} = \varepsilon = \varepsilon_i \cos^2 \varphi + \varepsilon_a \cos^2 (\vartheta + \varphi) \qquad (3)$$

mit $\varepsilon_a = 1/E \cdot (1 + 1/m)\,\sigma$. Die neue Vorzugslage $(\vartheta + \varphi_0)$ ist festgelegt durch die Bedingung $(\partial \varepsilon / \partial \varphi)_{\varphi = \varphi_0} = 0$. Damit liefert (3)

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_a} = \frac{\sigma_i}{\sigma} = -\frac{\sin 2(\vartheta + \varphi_0)}{\sin 2\varphi_0},$$

worin φ_0 also die Abweichung der neuen Hauptachse und Vorzugslage bei angelegter Spannung σ gegen die ursprüngliche Richtung ϑ bei $\sigma = 0$ bedeutet.

Für kleine Abweichungen φ_0 ($\sin \varphi_0 \approx \varphi_0$, $\cos \varphi_0 \approx 1$) erhalten wir

$$\varphi_0 = -\frac{\sin 2\vartheta}{2(\cos 2\vartheta + \sigma_i/\sigma)}$$

und mit (1)

$$\left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = J_\infty \left(\frac{\partial \cos(\vartheta + \varphi_0)}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = -J_\infty \sin\vartheta \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0}$$

$$= \frac{J_\infty}{\sigma_i} \sin^2\vartheta \cos\vartheta$$

für einen homogenen Spannungsbereich. Durch Mittelung über das gesamte Ferromagnetikum folgt

$$\left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = J_\infty \overline{1\ \sigma_i \sin^2\vartheta \cos\vartheta}\,, \tag{4}$$

und falls die Eigenspannungen im Mittel isotrop verteilt sind,

$$\left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} = \frac{J_\infty}{4} \cdot \overline{1\ \sigma_i}\,^{1}) \tag{5}$$

mit

$$\sigma_i = \sigma_1 - \tfrac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3).$$

Die Beziehung (2) wird also bestätigt; die Konstante c in (2) beträgt $\frac{1}{4}$.

Die linke Seite von (5) bedeutet die Anfangsneigung der Kurve $J_R = f(\sigma)$, die in einfacher Weise durch Anlegen kleiner Zug- oder Druckkräfte experimentell bestimmt werden kann. Für die Berechnung der Eigenspannungsgröße σ_i liefert (5) die Beziehung

$$\overline{1\ \sigma_i} = 4 \frac{1}{J_\infty} \left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0}$$

oder wenn die Eigenspannungsbeträge nur wenig um ihren Mittelwert schwanken ($\overline{1/\sigma_i} \approx 1/\overline{\sigma_i}$)[2]),

$$\sigma_i \approx \frac{1}{4 \frac{1}{J_\infty} \left(\frac{\partial J_R}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0}} \quad \text{mit } \sigma_i = \overline{\sigma_1 - \tfrac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3)}. \tag{6}$$

Das Vorzeichen von σ_1 und σ_i stimmt mit dem Vorzeichen der Magnetostriktion überein, wenn $\sigma > 0$ Zug und $\sigma < 0$ Druck bedeutet[3]). Daraus folgt jeweils das Vorzeichen der Remanenzänderung $(\partial J_R/\partial\sigma)_{\sigma=0}$.

Im Gegensatz zu den beiden Verfahren, nach denen die Eigenspannungen aus der Anfangspermeabilität μ_0 oder aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit U berechnet werden können, ist für die Bestimmung von σ_i nach (6)

---

[1]) Vgl. die genauere Beziehung (31) in der Arbeit von R. Becker, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **11**, 10, 1932.

[2]) Vgl. I, S. 510.

[3]) Vgl. S. 724 (Vorzugslage und Vorzeichen der Magnetostriktion).

die Kenntnis der Magnetostriktion λ_∞ nicht erforderlich. Diese kann daher abgeschätzt werden auf Grund der Beziehung (6) und der früher abgeleiteten Formeln

$$\sigma_i \approx 8/9\,\pi\,\frac{J_\infty^2}{\lambda_\infty(\mu_0-1)}\ ^1) \tag{7}$$

und

$$\sigma_i \approx \frac{U}{\lambda_\infty}\ ^2), \tag{8}$$

wenn zwei der Größen μ_0, U oder $(\partial J_R/\partial\sigma)_{\sigma=0}$ experimentell bestimmt werden.

Die Beziehung (6) wurde hier unter der Voraussetzung großer Eigenspannungen abgeleitet. Bei kleinen Eigenspannungen läßt sich die Remanenzänderung durch Zug ebenso wie die Anfangspermeabilität deuten durch reversible „Wandverschiebungen" zwischen Gebieten verschiedener Magnetisierungsrichtung. Unter der Annahme solcher Wandverschiebungen hat R. Becker nachgewiesen[3]), daß die Beziehung (7) für die Anfangspermeabilität, die zunächst nur für den „Drehprozeß" bei sehr großen Eigenspannungen verständlich war, auch bei kleinen Eigenspannungen richtig bleibt. Es muß daher erwartet werden, daß auch (6) wenigstens mit ungefähr gleichem Zahlenfaktor für kleine Eigenspannungen gilt. Dagegen bleibt die Anwendung von (8) auf das Gebiet großer Eigenspannungen beschränkt.

Für plastisch gereckten Nickeldraht wurde in I bereits nachgewiesen, daß (7) und (8) nahezu ($\sim 10\%$ Unterschied) die gleichen Größen σ_i liefern. Zum Vergleich von (6) mit den früher mitgeteilten Messungen zu (7) und (8) wurde ein Draht von 1 mm Durchmesser und 500 mm Länge aus vakuumgeschmolzenem Elektrolytnickel von Heraeus benutzt. Der Draht wurde vor dem Recken 2 Stunden bei 900° in Wasserstoff geglüht und im kalten Teil des Ofens in der gleichen Atmosphäre schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Recken des Drahtes (ohne Düsen) bis zur Spannung σ_0 wurde die Remanenz J_R zunächst im entspannten Zustand und darauf bei fortschreitender Belastung durch kleine Zugspannungen σ ($\ll\sigma_0$) ballistisch gemessen. Die aus den Anfangsneigungen $(\partial J_R/\partial\sigma)_{\sigma=0}$ der Kurven $J_R = f(\sigma,\sigma_0)$ nach (6) für verschiedene Reckgrade berechneten Eigenspannungsbeträge σ_i sind in Fig. 1 als Funktion der Reckspannung σ_0

---

[1]) M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **12**, 667, 1931, Gleichung (4); vgl. R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 266, 1930, Gleichung (10).

[2]) Siehe Mitteilung I, l. c.

[3]) Phys. ZS. **33**, 910, 1932; vgl. F. Bloch, ZS. f. Phys. **74**, 333, 1932.

eingetragen (Kurve 1). Fig. 1 zeigt ferner zum Vergleich die früher aus der Anfangspermeabilität berechneten Eigenspannungen von plastisch gerecktem Nickeldraht (Kurve 2)[1]), sowie die *plastische* Dehnung $\varepsilon = \Delta l/l$ des Meßdrahtes.

Die aus der Remanenzänderung bestimmten Größen σ_i stimmen ungefähr mit den aus der Anfangspermeabilität berechneten überein. Allerdings beziehen sich die Kurven 1 und 2 auf verschiedene Nickeldrähte. Wegen des Unterschiedes der Bruchfestigkeiten (41 bzw. 54 kg/mm²) erreicht Draht 1 nicht so hohe Eigenspannungsbeträge wie Draht 2 (7 bzw. 9 kg/mm²).

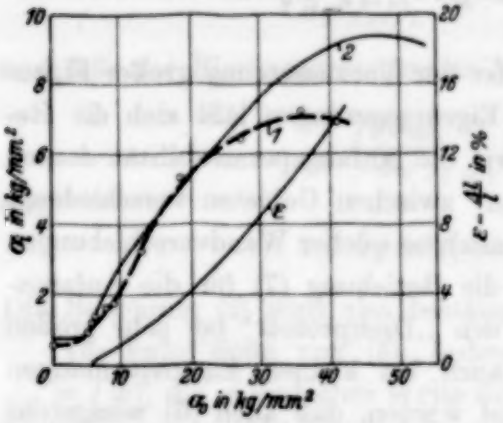


Fig. 1. Eigenspannungsgrößen σ_i nach plastischem Recken bis zum Zug σ_0 für weich geglühtes Nickel, ermittelt 1. aus der Remanenzänderung durch Zug und 2. aus der Anfangspermeabilität. ε ist die plastische Dehnung.

Bisher wurde darauf verzichtet, die drei verschiedenen Meßmethoden für σ_i an einem einzigen Draht zu wiederholen, denn es genügt der Nachweis, daß die Beziehungen (6), (7) und (8) ungefähr die gleichen Größen σ_i liefern. Eine genaue Übereinstimmung darf nicht erwartet werden, da den Rechnungen Annahmen zugrunde gelegt wurden, die meist nur sehr angenähert zutreffen.

R. Becker hat gezeigt, daß die Änderung des Elastizitätsmoduls im Magnetfeld ebenfalls wesentlich von der Größe σ_i abhängt[2]). Weitere Untersuchungen über den Elastizitätsmodul sollen gelegentlich mitgeteilt werden.

Schließlich sind in diesem Zusammenhang Messungen von Caglioti und Sachs[3]) bemerkenswert, die an weich geglühten Kupferdrähten röntgenographisch nahezu die gleichen Eigenspannungsbeträge ergaben wie die magnetische Analyse an Nickel. Auch bei Kupfer betragen die mittleren Eigenspannungen etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ der erreichten Reckspannung. Ein Vergleich der röntgenographischen mit der magnetischen Spannungsanalyse am gleichen Werkstoff ist meines Wissens noch nicht durchgeführt worden.

Berlin-Siemensstadt, Februar 1933.

---

[1]) ZS. f. techn. Phys., l. c.
[2]) R. Becker, Phys. ZS. **33**, 911, 1932.
[3]) V. Caglioti u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **74**, 647, 1932.

Zur Theorie der Hyperfeinstruktur.

Von **E. Fermi** und **E. Segrè** in Rom.

(Eingegangen am 27. März 1933.)

Die Hyperfeinstrukturen der Elemente: Li, Na, Cu, Ga, Rb, Cd, In, Cs, Ba, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, die experimentell gut bekannt und für die Theorie relativ leicht zugänglich sind, werden untersucht. Insbesondere wird diskutiert, wie weit die beobachteten Hyperfeinstrukturen bereits mit der Hypothese eines magnetischen Kernmoments gedeutet werden können. Es ergibt sich, daß die Hypothese einer magnetischen Kopplung in keinem Falle mit den experimentellen Resultaten in Widerspruch ist, wenn man den zahlreichen Störungen, auch zwischen verschiedenen Elektronenkonfigurationen, Rechnung trägt; sie reicht aus, um die allgemeinen Züge des gesamten Beobachtungsmaterials wiederzugeben, doch kann man die Möglichkeit nicht ausschließen, daß andere Umstände noch kleine Störungen bedingen. Schließlich wird betrachtet, welche Schlüsse man aus den Experimenten auf die magnetischen Momente der Kerne ziehen kann.

§ 1. Einleitung[1]).

Die nächstliegende Hypothese zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle, die in der Hyperfeinstruktur (HFS.) zum Ausdruck kommt, ist die Annahme eines magnetischen Kernmomentes. Man erhält auf diese Weise an Stelle jedes Elektronenterms ein Multiplett, dessen Kopplungsverhältnisse einer Cosinuskopplung entsprechen.

Insbesondere gelten für dieses Multiplett die Intervallregel und die gewöhnlichen Formeln für den Zeemaneffekt, wie Goudsmit und Back[2]) zuerst experimentell nachgewiesen haben. Man kann daher jedes Multiplett durch eine einzige Konstante A beschreiben. Die Lage der einzelnen HFS.-Niveaus relativ zu ihrem Schwerpunkt wird durch die Formel

$$A(J, I) = \tfrac{1}{2} A[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \qquad (1)$$

gegeben, mit $I + J \geq F \geq |I - J|$.

Nimmt man an, daß die HFS. ausschließlich von einem magnetischen Kernmoment herrührt, so nimmt die Konstante A klassisch den Wert

$$A = \frac{\mu H}{I J} \qquad (2)$$

---

[1]) Ein zusammenfassender Bericht über den jetzigen Stand der HFS.-Frage ist: H. Kallmann u. H. Schüler, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **11**, 134, 1932.

[2]) S. Goudsmit u. E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 321. 1927; P. Zeeman, E. Back u. S. Goudsmit, ebenda **66**, 1, 1930.

an, worin μ das magnetische Kernmoment und H das Magnetfeld bedeutet, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen. Quantentheoretisch können wir die Gleichung (2) beibehalten, wenn wir nur μ und H in folgender Weise definieren: μ ist der Wert der z-Komponente des magnetischen Kernmoments, wenn $I_z = I$ (was klassisch bedeuten würde, daß das Impulsmoment parallel der z-Achse orientiert ist); entsprechend ist H der Mittelwert der Komponente H_z des Magnetfeldes, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen, für den Zustand, in dem $M = J$ ist.

Das Feld H kann berechnet werden, wenn die Eigenfunktionen der Elektronen bekannt sind. Man kann also mit Hilfe von (2) aus den experimentellen Daten für A auf den Wert des magnetischen Kernmoments schließen. Die Theorie kann als befriedigend angesehen werden, wenn die Berechnung von μ aus verschiedenen Termen von Atomen oder Ionen mit demselben Kern dasselbe Resultat ergibt.

Verschiedene Forscher[1]) haben derartige Rechnungen für ein Elektron im Zentralfeld in nichtrelativistischer Näherung ausgeführt. Später sind dann die notwendigen Relativitätskorrektionen angebracht worden[2]), die besonders für schwere Elemente große Beträge erreichen. Schließlich haben Goudsmit und andere[3]) auch den Fall mehrerer Elektronen diskutiert. Der quantitative Vergleich der Resultate dieser Rechnungen mit den Experimenten führte jedoch auf bedeutende Schwierigkeiten[4]), da bei der Berechnung von μ aus der HFS.-Aufspaltung verschiedener Terme wesentlich verschiedene Werte zu folgen schienen. Es hatte sich daher die Meinung verbreitet, daß außer einem eventuellen magnetischen Kernmoment andere Ursachen existieren müßten, die Aufspaltungen von derselben Größenordnung hervorrufen.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Problem noch einmal eingehend zu untersuchen und die verschiedenen Ungenauigkeiten zu beseitigen, die auf unzureichenden Näherungen beruhen. Dabei werden wir feststellen, daß die vermeintlichen Widersprüche sich in natürlicher Weise durch Störungen erklären lassen, die bei den bisherigen Rechnungen vernachlässigt wurden. Solche Störungen kann man gewöhnlich nicht exakt quantitativ berechnen;

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930; J. Hargreaves, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 141, 407, 1930; H. Casimir, nicht veröffentlicht.

[2]) G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931; G. Breit, Phys. Rev. **38**, 463, 1931.

[3]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 663, 1931; S. Goudsmit u. R. Bacher, ebenda **34**, 1500, 1929.

[4]) Siehe z. B. S. Goudsmit, Atti del Convegno di Fisica Nucleare, Fondazione Volta. Rom 1931.

sie haben jedoch Größenordnungen, die durchaus mit den Abweichungen der experimentellen Werte von denen der einfachen Theorie vergleichbar sind. Sie rühren gewöhnlich von Elektronenkonfigurationen her, die von der des betreffenden Terms verschieden sind. Ihr Einfluß ist entweder deswegen merklich, weil die störenden Niveaus sehr dicht benachbart sind, oder weil deren Kopplung mit dem Kern groß ist im Vergleich mit der Kopplung des gestörten Terms.

In § 2 betrachten wir die numerische Berechnung von individuellen Eigenfunktionen der Elektronen. Für s-Terme kommt es nur auf den Wert von $\psi(0)$ an, und es wird sich zeigen, daß sich dieser mit hinreichender Genauigkeit einer halbempirischen Formel von Landé-Goudsmit entnehmen läßt; man muß diese nur durch gewisse Korrekturen, hauptsächlich relativistische, zum Teil aber auch anderer Art, vervollständigen, wie wir im einzelnen zeigen werden. Damit eliminiert man einen Teil der Unsicherheit, die durch zu ungenaue numerische Berechnung hereingebracht wurde. Für p- und d-Elektronen ist die Kopplung mit dem Kern durch den Mittelwert von $1/r^3$ bestimmt; zur Berechnung dieser Größe braucht man jedoch keine genaue Kenntnis der Eigenfunktionen, denn sie folgt aus der gewöhnlichen Multiplettaufspaltung, mit gewissen Korrektionen, die dem Umstande Rechnung tragen, daß die gewöhnlichen Multiplette nicht, wie die HFS., von $\overline{1/r^3}$, sondern von $\overline{\frac{1}{r}\frac{dv}{dr}}$ abhängen.

Diese Korrektionen sind in einigen Fällen beträchtlich (30%); aber ihre Auswertung ist ohne wesentliche Unsicherheit möglich, da sie in der Hauptsache von dem inneren Teil der Eigenfunktionen abhängen, für den die statistische Methode genügend genau ist.

In den §§ 3 und 4 diskutieren wir die möglichen Störungen und zeigen ihren Einfluß an einigen typischen Fällen, wo die sich störenden Terme entweder zur gleichen oder zu einer verschiedenen Konfiguration gehören. Schließlich geben wir Kriterien an, mit denen man erkennen kann, wann es zulässig ist, einen Term als wenig gestört anzusehen, so daß man seine HFS.-Konstante für die Berechnung eines zuverlässigen Wertes des Kernmomentes verwenden kann.

§ 5 beschäftigt sich mit einem allgemeinen Studium der HFS. aller Elemente, für die zuverlässiges experimentelles Material existiert und die theoretisch einfach genug sind, um mit hinreichender Näherung behandelbar zu sein.

§ 2. Numerische Berechnung der Kopplungskonstanten von einzelnen Elektronen.

a) Ein einziges s-Elektron. Die Kopplungskonstante für ein einziges s-Elektron im Zentralfeld ist in unrelativistischer Näherung

$$a = \frac{16\pi}{3}\,\frac{1}{I}\,\mu\,\mu_0\,\psi^2(0), \tag{3}$$

wenn μ_0 das Bohrsche Magneton bedeutet. Diese Formel ist übrigens offensichtlich im relativistischen Falle nicht anwendbar. Nach der Theorie von Dirac geht nämlich die Wahrscheinlichkeitsamplitude des Elektrons im Nullpunkt gegen Unendlich. Man findet für diesen Fall, daß man $\psi^2(0)$ in Gleichung (3) zu ersetzen hat durch den Ausdruck

$$\psi^2_{\text{eff}}(0) = \frac{8\pi m c}{h}\int_0^\infty FG\,\mathrm{d}r, \tag{4}$$

in dem F und G die Darwinschen Eigenfunktionen[1]) bedeuten, die mit den vier Diracschen Funktionen durch die Relationen

$$\left.\begin{array}{ll} \psi_1 = i\cos\vartheta\,F(r) & \psi_1 = i\sin\vartheta\,e^{-i\varphi}F(r) \\ \psi_2 = i\sin\vartheta\,e^{i\varphi}F(r) & \psi_2 = -i\cos\vartheta\,F(r) \\ \psi_3 = G(r) & \psi_3 = 0 \\ \psi_4 = 0 & \psi_4 = G(r) \end{array}\right\} \tag{5}$$

zusammenhängen. Man hat hier je nach der Spinrichtung das eine oder das andere Quadrupel zu wählen.

Zur Berechnung des Integrals (4) genügt es nicht, die Eigenfunktionen in der unmittelbaren Nähe des Kerns zu kennen, denn die äußeren Teile der Eigenfunktion üben einen entscheidenden Einfluß auf den Normierungsfaktor aus. Nun spielt bei der Berechnung dieses Faktors gerade das letzte Stück der Eigenfunktion die Hauptrolle, bei dem sich die Unsicherheit der numerischen Rechnung besonders bemerkbar macht. Infolgedessen tragen die direkten Berechnungen mit der statistischen Methode eine beträchtliche Ungenauigkeit.

Verschiedene Verfasser[2]) haben eine halbempirische Formel benutzt:

$$\psi(0) = \frac{1}{\pi a^3}\,\frac{Z(1+z)^3}{n^3_{\text{eff}}} \tag{6}$$

---

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

[2]) L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of line spectra; siehe auch J. C. McLennan, A. B. McLay, M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 652, 1931.

(a = Bohrscher Radius, z = Ionisationsstufe, n_{eff} = effektive Quantenzahl), eventuell mit Hinzufügung einer Relativitätskorrektur.

Wir wollen uns die Anwendbarkeit der Formel (6) systematisch überlegen, da sie außer ihrer besonderen Einfachheit noch den Vorteil hat, von den Fehlern unabhängig zu sein, die die statistische Rechnung für die äußeren Teile der Eigenfunktionen liefert; n_{eff} kann man nämlich direkt aus den spektroskopischen Daten entnehmen.

Es läßt sich beweisen, daß (6) für leichte Elemente korrekt ist, wenn man sich für Terme interessiert, die durch eine Rydbergformel darstellbar sind.

Allgemeiner unter Berücksichtigung von Relativitätskorrektionen kann man $\psi^2_{\text{eff}}(0)$ durch die empirische Formel ausdrücken:

$$\psi^2_{\text{eff}}(0) = \frac{1}{\pi a^3 (1-\beta^2 Z^2)^2} \frac{Z}{2Rh} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n}, \tag{7}$$

in der $\beta = 1/139$ und E die Energie als Funktion der Quantenzahl n bedeutet.

Der Beweis für diese Formel wird an anderer Stelle mitgeteilt[1]). Die Funktion $E(n)$ ist natürlich nur für ganzzahlige Werte des Arguments definiert; sie kann aber z. B. mit Hilfe der Rydbergformel oder einer analogen als differenzierbare Funktion interpoliert werden. Die Relativitätskorrektion wird durch den Faktor $\frac{1}{(1-\beta^2 Z^2)^2}$ eingeführt. Dieser entstammt einer Interpolationsformel, deren numerischer Wert fast genau mit den Angaben von Racah und Breit[2]) übereinstimmt. Von diesem Faktor abgesehen, fällt (7) mit (6) zusammen, falls sich die Terme durch eine Rydbergformel $E = -\frac{Rh(1+z)^2}{(n-s)^2}$ darstellen lassen. Falls die Rydbergkorrektion s nicht konstant ist, nimmt (7) die Form an

$$\psi^2_{\text{eff}}(0) = \frac{2{,}16 \cdot 10^{24}}{(1-\beta^2 Z^2)^2} \frac{Z(1+z)^2}{n^3_{\text{eff}}} \left(1 - \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}n}\right). \tag{8}$$

Außer dem relativistischen Faktor kann in dieser Formel der Korrektionsfaktor $1 - \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}n}$ in einigen Fällen Änderungen von 10% bedingen.

---

[1]) E. Fermi u. E. Segrè, Rendiconti della R. Accademia d'Italia, im Erscheinen.

[2]) G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931; G. Breit, Phys. Rev. **38**, 463, 1931.

Entnimmt man den Wert von $\psi^2_{\text{eff}}(0)$ aus Gleichung (8) und drückt die HFS.-Konstanten in Wellenzahlen aus, so erhält man aus (3) die folgende Formel:

$$a = 15{,}5\,\frac{\mu}{\mu_0\, I}\,\frac{1}{(1-\beta^2 Z^2)^z}\,\frac{Z\,(1+z)^2}{n^3_{\text{eff}}}\left(1-\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}n}\right), \tag{9}$$

die wir den Rechnungen zugrunde legen; hierbei wird $\mathrm{d}s/\mathrm{d}n$, falls die Daten hierfür bekannt sind, gleich der Differenz der Rydbergkorrektionen für den betrachteten und den nächsten Term gesetzt.

b) *Ein p- oder d-Elektron.* Für ein *p*- oder *d*-Elektron wird die HFS.-Konstante[1])

$$a = \frac{2\,l\,(l+1)}{I\,j\,(j+1)}\,\mu\,\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}} \tag{10}$$

und hängt infolgedessen im wesentlichen von $\overline{1/r^3}$ ab. Um diese Größe zu berechnen, macht man zweckmäßig Gebrauch von der Grobstruktur, für die die Gesamtaufspaltung in cm^{-1} den Wert

$$\delta = \frac{\mu_0^2}{h\,c\,e}\,(2\,l+1)\,\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}} \tag{11}$$

hat.

Wenn man δ kennt, so entnimmt man sofort den Wert von $\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}}$. In dem Integral, das diesen Wert bestimmt, überwiegen die Anteile der kernnahen Gebiete (kleine r), in denen V ziemlich genau mit der statistischen Methode berechnet werden kann. Gewöhnlich sind jedoch die äußeren Teile der Eigenfunktion wegen ihres Einflusses auf den Normierungsfaktor wesentlich, und ihre Ungenauigkeit macht sich im Resultat bemerkbar. Berechnet man dagegen nur das Verhältnis zwischen $\overline{\frac{1}{r^3}}$ und $\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}}$, so fällt der Normierungsfaktor heraus, was eine wesentliche Verbesserung bedeutet.

In erster grober Annäherung kann man hierbei für den inneren Teil des Atoms die Abschirmung vernachlässigen und setzen

$$V = \frac{Ze}{r}, \tag{12}$$

so daß

$$\eta = -\,\frac{\overline{\frac{1}{r}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}}}{\overline{1/r^3}} \tag{13}$$

wird.

---

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **37**, 51, 1931.

Diese Näherung gibt in einigen Fällen brauchbare Resultate, in anderen Fällen muß man für V den genaueren statistischen Ausdruck

$$V = \frac{e}{r}\left[(Z-1)\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)+1\right] \tag{14}$$

nehmen[1]). Hieraus folgt

$$-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \frac{e}{r^3}\left[(Z-1)\,(\varphi - x\varphi')+1\right]. \tag{15}$$

Hierin ist x gleich dem Radius, dividiert durch die für die statistische Methode charakteristische Längeneinheit μ.

Das Verhältnis η wird dann

$$\eta = eZ^* = e\left[(Z-1)\frac{\int(\varphi - x\varphi')\,\frac{\psi^2}{r^3}\,\mathrm{d}\tau}{\int\frac{\psi^2}{r^3}\,\mathrm{d}\tau}+1\right]. \tag{16}$$

Die hierin auftretenden Integrale lassen sich mit beträchtlicher Genauigkeit mit der statistischen Methode auswerten, weil wegen der Faktoren $1/r^3$ der Hauptanteil der Integrale von den inneren Teilen des Atoms herrührt. Gegenüber (13) bekommt man so eine Korrektur, die für p-Elektronen im allgemeinen klein, für d-Elektronen jedoch größer ist, weil diese weniger tief eindringen. Die Ausführung der Rechnung liefert z. B. für ein $3\,d$-Elektron des Kupfers

$$\eta = 19{,}6\,e = Z^*e \tag{17}$$

gegenüber $\eta = 29\,e$ nach der genäherten Formel (13); die Korrektion beträgt also in diesem Falle 30%.

Nach Breit[2]) muß man noch eine weitere Korrektion hinzufügen, die besonders für p-Elektronen schwerer Atome fühlbar wird, und die dem Umstand Rechnung trägt, daß die Energie der Zustände $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ verschieden ist, und diese folglich auch nicht den gleichen Normierungsfaktor haben.

Aus (10, (11) und (17) bekommt man für die praktische Rechnung

$$A = \frac{2l(l+1)}{Ij(j+1)(2l+1)}\,\frac{\mu}{\mu_0}\,\frac{\delta}{Z}. \tag{18}$$

---

[1]) E. Fermi, Leipziger Vortr. 1928.
[2]) G. Breit, Phys. Rev. **38**, 463, 1931.

§ 3. *Einfluß der Störungen.*

Mit Benutzung der im vorigen Paragraphen angegebenen Formeln findet man in einigen Fällen, daß die Berechnung von μ aus verschiedenen Termen für denselben Kern recht gut übereinstimmende Werte liefert. Andere Terme dagegen liefern völlig abweichende Werte von μ.

Wie wir schon andeuteten, waren derartige Widersprüche in mehreren Fällen gefunden worden und hatten zur Folge, daß man die Annahme, die HFS. sei, wenigstens in großen Zügen, durch die Wirkung eines magnetischen Kernmoments erklärbar, stark in Zweifel zog. Wir werden dagegen zeigen, daß die erwähnten Abweichungen auf Störungen der verschiedenen Elektronenterme untereinander zurückzuführen sind.

Wenn die einander störenden Terme energetisch benachbart sind, so ist der Effekt ziemlich auffallend und ohne weiteres erkennbar; die prozentuale Störung kann jedoch auch dann groß sein, wenn die störenden Terme weit entfernt sind. Das geschieht besonders, wenn die HFS.-Konstante des gestörten Terms klein ist gegenüber der des störenden.

Man muß zwei Typen von Störungen unterscheiden:

a) zwischen Termen gleicher Konfiguration,

b) zwischen Termen verschiedener Konfigurationen.

Die Störungen vom Typus a) sind schon von anderen Autoren[1]) behandelt worden und kommen in den vielen Fällen mittlerer Kopplung [d. h. zwischen Russell-Saunders- und (J, J)-Kopplung] vor. Wir gehen daher auf diese Störungen nicht näher ein; ein typisches Beispiel werden wir übrigens im Tl II behandeln.

Wir gehen zu dem interessanteren Fall einer Störung zwischen Termen verschiedener Elektronenkonfigurationen über.

Die Eigenfunktionen eines Atoms mit vielen Elektronen schreibt man gewöhnlich näherungsweise als antisymmetrisiertes Produkt von individuellen Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen. Die wirklichen Eigenfunktionen sind jedoch Linearkombinationen dieser Funktionen nullter Näherung. Es sei ψ_1 die Eigenfunktion nullter Näherung eines Terms mit einer gegebenen Elektronenkonfiguration und ψ_i die eines anderen Terms. Nach der Störungstheorie wird dann die Eigenfunktion erster Näherung

$$\Psi_1 = \psi_1 + \sum{}' \frac{V_{1i}}{E_1 - E_i} \psi_i, \tag{19}$$

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **34**, 1500, 1929; G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931.

wo E_1 und E_i die ungestörten Energien sind und V_{1i} das Matrixelement der Störungsenergie bezüglich der Zustände 1 und i ist. In unserem Falle kommt als Störung hauptsächlich die elektrostatische Energie in Frage. Für ihre Matrixelemente gelten einfache Auswahlregeln:

a) Verschwinden alle Matrixelemente zwischen Zuständen mit verschiedenen J.

b) Verschwinden die Matrixelemente zwischen geraden und ungeraden Termen (im Sinne der Laporteschen Regel).

Wenn die beiden Terme 1 und i dasselbe J haben und beide gerade oder beide ungerade sind, so ist V_{1i}, wenigstens im allgemeinen, von 0 verschieden. Da es eine elektrostatische Energie darstellt, so ist seine Größenordnung vergleichbar mit dem Abstand zwischen Termen gleicher Konfiguration, aber verschiedener Multiplizität, d. h. also etwa 1 Volt für tiefe Terme neutraler Atome.

Für die Theorie der HFS. ist die Vermischung verschiedener Konfigurationen deswegen wichtig, weil es Konfigurationen gibt, die zwar hohe Energie haben, aber sehr stark mit dem Kern gekoppelt sind. Das sind insbesondere solche Konfigurationen, die ein einzelnes s-Elektron in einer relativ tiefen Bahn enthalten. Wenn eine Eigenfunktion ψ_2 von diesem Typus sich nach (19) mit einer anderen ψ_1 vermischt, die eine kleine HFS. hat, so kann sie eine prozentual beträchtliche Störung der HFS.-Konstante bewirken, wenn selbst $\frac{V_{12}}{E_1 - E_2}$ sehr klein ist.

Nehmen wir z. B. an, daß die störende Konfiguration einen energetischen Abstand von 5 Volt von der gestörten hat, und daher in einem völlig anderen Spektralgebiet liegt. Wenn das Matrixelement V_{12} einen Wert von 1 Volt hat, so wird die gestörte Eigenfunktion nach (19):

$$\Psi_1 = \psi_1 + 0{,}2\,\psi_2,$$

so daß der Zustand 1 einen Beitrag von $(0{,}2)^2 = 4\,\%$ des Zustandes 2 enthält. Wenn wir annehmen, daß die Aufspaltung der Konfiguration 2, die ein tiefes s-Elektron enthält, z. B. 50mal größer ist als die des Zustandes 1, was in einigen Fällen zutrifft, so kann eine Störung von 4% die Kopplungskonstante des Zustandes 1 entweder verdreifachen oder ihr Vorzeichen umkehren. Dies gilt schon bei Vernachlässigung der nichtdiagonalen Terme der Kopplung mit dem Kern, die in einigen Fällen einen Effekt derselben oder sogar noch höherer Größenordnung als die obige bewirken kann.

Bei der Prüfung des empirischen Materials über die HFS. findet man zahlreiche Beispiele von Störungen der geschilderten Art. Ihnen sind nach

unserer Meinung die meisten der erwähnten Abweichungen zuzuschreiben, wegen deren man die Richtigkeit der Grundlagen der Theorie in Frage gestellt hat.

Ein sehr auffallendes Beispiel für den Einfluß der Störungen zwischen verschiedenen Konfigurationen findet man im Spektrum des Pb II. Das Bleiisotop 207 hat $I = {}^1/_2$ und die Terme seines Spektrums haben nach Kopfermann und Schüler und Jones die folgenden HFS.-Aufspaltungen

Terme	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
$6s^2\,7s\,{}^2S_{1/2}$	0,352
$6s^2\,7p\,{}^2P_{1/2}$	0,077
$6s^2\,7p\,{}^2P_{3/2}$	0,022
$6s^2\,6d\,{}^2D_{5/2}$	0,713
$6s\;6p^2\,{}^2D_{5/2}$	0,956

Die Betrachtung dieser Tabelle liefert einen ziemlich großen Wert für die Aufspaltung des Terms $7\,{}^2S_{1/2}$, was verständlich ist, da er ein ungesättigtes 7 s-Elektron enthält. In qualitativem Einklang mit der Theorie sind die Aufspaltungen der beiden $7\,{}^2P$-Terme kleiner. Der Term $6s^2\,6d\;{}^2D_{5/2}$ hat dagegen eine recht große Aufspaltung, die auf den ersten Blick verblüfft, denn die beiden 6 s-Elektronen kompensieren einander, und das andere Elektron, 6 d, befindet sich sehr weit außen. Der Grund für das anomale Verhalten dieses Terms liegt darin, daß er stark durch den anderen Term $6s\,6p^2\,{}^2D_{5/2}$ gestört wird, der seine große Aufspaltung der Anwesenheit des ungesättigten 6 s-Elektrons verdankt. Die beiden Terme haben einen Abstand von etwa 0,6 Volt, und da sie das gleiche J haben und beide gerade sind, so können sie sich nach den Auswahlregeln gegenseitig stören. Wegen ihrer geringen Energiedifferenz kann man auch nachrechnen, daß ihre Eigenfunktionen annähernd Linearkombinationen der ungestörten Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 sind, welche zu den Konfigurationen $6s^2\,6d$ und $6s\,6p^2$ gehören, wobei die Koeffizienten absolut genommen dieselbe Größenordnung haben. Man hat also

$$\left.\begin{aligned}\Psi_1 &= \alpha'\;\psi_1 + \beta'\;\psi_2,\\ \Psi_2 &= \alpha''\,\psi_1 + \beta''\,\psi_2,\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

wo die α und β von gleicher Größenordnung sind. Nehmen wir an, daß, wie in unserem Falle, die Kopplung des Zustandes 1 mit dem Kern vernachlässigbar ist, so erkennt man, daß die HFS. der beiden Terme durch β'^2

bzw. β''^2, gegeben wird, multipliziert mit der HFS., die der Term 2 haben würde, wenn er rein vorkommen würde. Man muß allerdings bemerken, daß die Situation in Wirklichkeit etwas komplizierter ist, weil zur gleichen Konfiguration noch der Term $^4P_{3/2}$ gehört, dessen Lage zwar nicht bekannt ist, der aber wahrscheinlich nicht weit von dem betrachteten entfernt ist und sie daher noch merklich stören kann.

Im Spektrum des neutralen Tl gibt es dagegen ein typisches Beispiel für eine energetisch weit entfernte Konfiguration, die, obwohl sie nur einen kleinen Beitrag zu den Eigenfunktionen liefert, doch die HFS. erheblich verändert. Es wurde öfters eine erhebliche Abweichung zwischen der elementaren Theorie der HFS. und den experimentellen Resultaten für die Aufspaltung des Thalliumgrundzustandes $6\,^2P$ bemerkt. Die beiden Terme $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$, die den Grundzustand bilden, haben HFS.-Aufspaltungen von 0,707 bzw. 0,008 cm^{-1}. Nach der elementaren Theorie sollte die Struktur des Terms mit $J = 3/2$ zwar kleiner sein als die des Terms mit $J = 1/2$, das Verhältnis sollte aber auch bei Berücksichtigung aller Relativitätskorrektionen nicht größer als 10 sein. Der Term $^2P_{3/2}$ müßte also, um mit dem $^2P_{1/2}$ im richtigen Verhältnis zu stehen, eine HFS. von der Größenordnung 0,070 haben, während der experimentelle Wert acht- oder neunmal kleiner ist. Um die Diskrepanz zu beseitigen, muß man also zeigen, daß es eine Störung gibt, die die HFS. des Terms $^2P_{3/2}$ um etwa $-0{,}06$ ändern kann.

Untersuchen wir also, ob es eine Konfiguration gibt, die eine Störung dieser Art hervorrufen kann. Sie müßte eine große Aufspaltung haben und folglich ein ungesättigtes 6 *s*-Elektron enthalten (wenn man die sehr stabile 5 *s*-Schale angreifen wollte, so würde die Energie unzulässig groß werden), außerdem soll sie ungerade sein wie die gestörte Konfiguration $6\,s^2\,6\,p$. Man erkennt also, daß als einzige Konfiguration $6\,s\,6\,p\,7\,s$ oder $6\,s\,6\,p\,6\,d$ in Frage kommt. Von diesen beiden ist die energetisch tiefere die erste, deren Terme in der Nähe der Ionisationsenergie des Atoms oder etwas darüber liegen können, d. h. etwa 6 oder 7 Volt über dem Grundzustand. Die andere kann noch ein paar Volt höher liegen. Beide enthalten auch Terme mit $J = 3/2$, die Störungen hervorrufen können. Der größere Einfluß rührt jedoch von der Konfiguration $6\,s\,6\,p\,7\,s$ her, die teils deswegen überwiegt, weil sie energetisch näher liegt, teils weil die Matrixelemente V_{12}, die von elektrostatischen Integralen herrühren, für sie größer sind. Eine genaue Berechnung der Störung, die diese Konfiguration hervorruft, scheint mit den heutigen numerischen Methoden nicht möglich zu sein; man kann vielmehr nur ihre Größenordnung abschätzen. Diese Abschätzung wurde

an anderer Stelle[1]) genauer ausgeführt. Dabei ergibt sich, daß es Terme mit der Konfiguration $6s\,6p\,7s$ gibt, die die HFS. des Terms $^2P_{3/2}$ zu verkleinern suchen, und daß die numerische Berechnung der Störungsintegrale es plausibel macht, daß ihr Einfluß den der anderen Terme so weit überwiegt, daß insgesamt eine Verminderung der HFS. um etwa 0,09 cm^{-1} resultiert; das ist aber gerade die Größenordnung, die man braucht, um Experiment und Theorie in Einklang zu bringen.

Bei der Diskussion der HFS., Element für Element, werden wir andere Beispiele von solchen Störungen kennenlernen.

Zur Berechnung der magnetischen Kernmomente muß man natürlich der Rechnung solche Terme zugrunde legen, die sicher wenig gestört sind. Wann das der Fall ist, ist häufig nicht mit Sicherheit zu entscheiden. In der Regel ist die relative Störung bei denjenigen Termen am kleinsten, die selbst eine große HFS.-Konstante haben, d. h. insbesondere bei Termen, deren Konfiguration ein ungesättigtes s-Elektron enthält. In allen untersuchten Fällen ist es niemals vorgekommen, daß zwei Terme, die man a priori für schwach gestört halten würde, wesentlich verschiedene Werte des magnetischen Momentes ergeben hätten. In den Spektren, in denen verschiedene Terme, die a priori störungsfrei erscheinen, in guter Näherung denselben Wert des magnetischen Momentes ergeben, bekommt dieser Wert eine ziemliche Sicherheit. Mit größerem Vorbehalt sind dagegen die Resultate für diejenigen Spektren zu betrachten, in denen die Rechnung aus Mangel an experimentellen Daten nur an einem einzigen Term durchgeführt werden kann. Das gilt z. B. für die Alkalien, in denen der einzige bekannte schwach gestörte Term der Grundterm des neutralen Atoms ist und daher keine Kontrolle möglich ist.

§ 4. *Diskussion des experimentellen Materials.*

Wir betrachten nun der Reihe nach die verschiedenen Elemente, um die Besonderheiten ihrer HFS. zu studieren und daraus den Wert des magnetischen Kernmomentes abzuleiten. Wir werden diesen Wert durch die Angabe des Verhältnisses μ_0/μ zwischen dem Bohrschen Magneton und dem Kernmoment ausdrücken.

---

[1]) E. Fermi u. E. Segrè, Rendiconti della R. Accademia d'Italia, im Erscheinen.

Li, $Z = 3$. Das Isotop 7 hat $I = 3/2$. Es ist erschöpfend von Breit[1]) sowie von Güttinger und Pauli[2]) behandelt worden. Nach Breit ist $\mu_0/\mu = 575$.

Na, $Z = 11$. Es gibt nur ein Isotop mit dem Gewicht 23. Die HFS. besteht[3]) aus einer Aufspaltung von 0,061 cm^{-1} im Grundzustand $3\,^2S_{1/2}$. Das mechanische Kernmoment I ist nicht mit Sicherheit bekannt. Schüler gibt als wahrscheinlichste Werte 5/2 oder 3/2. Mit Hilfe von (9) findet man

$$\frac{2I}{2I+1}\,\frac{\mu_0}{\mu} = 660$$

und hieraus $\mu_0/\mu = 880$, falls $I = 3/2$, bzw. $\mu_0/\mu = 790$, falls $I = 5/2$ ist.

Cu, $Z = 29$. Die HFS. dieses Spektrums rührt zum Teil von einer Isotopenverschiebung und zum Teil von einem magnetischen Kernmoment her. Ritschl[4]), der mehrere Terme des Cu I untersucht hat, fand für beide Isotope 63 und 65 $I = 3/2$. Die Terme des Cu I gehören zu zwei verschiedenen Systemen: ein System von normalen Dubletten $3\,d^{10}\,m\,s$, $3\,d^{10}\,m\,p$, $3\,d^{10}\,m\,d$ usw. und ein Termsystem, in dem eines der zehn $3\,d$-Elektronen aus dieser Schale herausgenommen und in andere Quantenzustände gebracht wird. Die tiefsten Terme von diesem Typus sind $3\,d^9\,4\,s^2$. Andere tiefe Terme, in denen die $3\,d$-Schale angebrochen wird, haben die Konfiguration $a\,(3\,d^9\,4\,s\,4\,p)$.

Die tiefen Terme $3\,d^{10}\,4\,s\,^2S_{1/2}$ und $3\,d^9\,4\,s\,^2D$ haben ziemlich große Aufspaltungen und sind daher wahrscheinlich nicht stark gestört. Aus ihnen kann man μ_0/μ nach (9) und (18) berechnen, wobei $Z^* = 19{,}6$ wird. Man erhält aus dem Term

$4\,^2S_{1/2}$	$A = 0{,}195$	$\mu_0/\mu = 760$
$3\,^2D_{3/2}$	0,060	740
$3\,^2D_{5/2}$	0,022	870

Wir haben dabei die Terme $3\,d^{10}\,4\,p^2\,^2P$ nicht in Betracht gezogen, weil sie sicher durch die Konfiguration a gestört sind. Die drei angegebenen Werte sind in recht guter Übereinstimmung miteinander, die vielleicht

---

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **36**, 1732, 1930.

[2]) P. Güttinger, ZS. f. Phys. **64**, 749, 1930; P. Güttinger u. W. Pauli, ebenda **67**, 743, 1931.

[3]) H. Schüler, Naturwissensch. **16**, 512, 1928; H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.

[4]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932.

noch durch Berücksichtigung der Relativitätskorrektionen für die ^2D-Terme verbessert werden könnte. Als wahrscheinlichsten Wert von μ_0/μ für die beiden Kupferisotopen wählen wir 780.

Ga, $Z = 31$. Isotope 69 und 71 $I = 3/2$. Das Spektrum von Ga I wurde von Jackson[1]) untersucht. Die Messungen sind nicht sehr genau. Für die Terme $5\,^2S_{1/2}$ und $4\,^2P_{1/2}$ findet er Aufspaltungen von 0,09 bzw. 0,10. Jackson findet keinen Unterschied zwischen den Aufspaltungen der beiden Isotope. Aus seinen Angaben bekommt man für $\mu_0/\mu \simeq 800$.

Campbell[2]) hat die HFS. des Ga II untersucht, die beträchtlich größer sind als die des Ga I. Auf diese Weise konnte er den Unterschied zwischen den beiden Isotopen beobachten, der Jackson entgangen war. Die Angaben von Campbell beziehen sich auf den Term $5\,^3S_1$. Die HFS.-Konstante dieses Terms ist $A = 0{,}259$ für das Isotop 69 und 0,331 für das Isotop 71. Die Berechnung von μ_0/μ aus diesen Angaben geschieht mit den Methoden, die wir bei Gelegenheit des analogen Tl II-Spektrums besprechen werden. Man findet für das Isotop 69 $\mu_0/\mu = 860$, für das Isotop 71 $\mu_0/\mu = 670$. Diese Resultate sind etwas ungenau wegen der Unsicherheit in der Größe der effektiven Quantenzahl für das 4 s-Elektron; sie stimmen aber befriedigend mit dem obigen Resultat überein.

Rb, $Z = 37$. Zwei Isotope: 85 mit $I = 5/2$ und 87 mit $I = 3/2$ oder 5/2. Die Werte von I sind aus dem Spektrum Rb II bestimmt[3]). Auch für dieses Element ist der einzige verläßliche Term, den man kennt, der Grundterm $5\,^2S_{1/2}$ des Rb I. Die Aufspaltung dieses Terms ist verschieden für die beiden Isotope: nach Kopfermann ist $\Delta\nu = 0{,}106$ für Rb^{85} und $\Delta\nu = 0{,}242$ für Rb^{87}; hieraus bekommt man $\mu_0/\mu = 1350$ für Rb^{85} und $\frac{2I}{2I+1}\frac{\mu_0}{\mu} = 490$ für das andere Isotop. Es wird also für Rb_{87} $\mu_0/\mu = 590$ oder 660, je nachdem $I = 5/2$ oder 3/2 ist.

Cd, $Z = 48$. Die geraden Isotope 110, 112, 114, 116 haben $I = 0$, die ungeraden 111 und 113 haben $I = 1/2$ und gleiche HFS., d. h. gleiches magnetisches Moment[4]). Dieses Spektrum ist vom gleichen Typus wie Hg I und Tl II, und wir werden darauf ausführlicher bei Gelegenheit des letzteren zu sprechen kommen, für das auch mehr Daten über die HFS.

---

[1]) D. A. Jackson, ZS. f. Phys. **75**, 229, 1932 (Ga I).
[2]) J. S. Campbell, Nature **131**, 204, 1933 (Ga II).
[3]) H. Kopfermann, Naturwissensch. **21**, 24, 1933.
[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **71**, 413, 1931.

verfügbar sind. Es genüge hier die Angabe, daß die beobachteten Aufspaltungen

$$\begin{aligned} 5s\,6s\,{}^3S_1 \quad & \Delta\nu = -0{,}395\ \text{cm} \\ 5s\,7s\,{}^3S_1 \quad & = -0{,}375\ \text{„} \\ 5s\,8s\,{}^3S_1 \quad & = -0{,}365\ \text{„} \\ 5s\,5p\,{}^3P_2 \quad & = -0{,}300\ \text{„} \\ 5s\,5p\,{}^3P_1 \quad & = -0{,}223\ \text{„} \end{aligned}$$

alle zum größten Teil von der Wirkung des ungesättigten $5s$-Elektrons herrühren. Man bemerke, daß sie alle verkehrt sind. Man kann berechnen, daß die individuelle Kopplungskonstante des $5s$-Elektrons etwa $0{,}4\ \text{cm}^{-1}$ sein müßte, woraus sich $\mu_0/\mu = -3500$ ergibt. Dieser Wert ist aber wegen der Ungenauigkeit in der effektiven Quantenzahl der $5s$-Bahn ziemlich ungenau.

In, $Z = 49$. Isotop 115 hat nach Jackson[1]) $I = 9/2$. Die HFS. wurde gemessen für die Terme

$$\begin{aligned} 6\,{}^2S_{1/2} \quad & \Delta\nu = 0{,}28\ \text{cm}^{-1} \\ 5\,{}^2P_{1/2} \quad & \quad 0{,}38 \end{aligned}$$

des In I. Aus dem ersten ergibt sich $\mu_0/\mu = 370$, aus dem zweiten nach Berücksichtigung einiger Relativitätskorrektionen $\mu_0/\mu = 310$. Als wahrscheinlichsten Wert sehen wir $\mu_0/\mu = 350$ an.

Cs, $Z = 55$. Isotop 133 $I = 7/2$ nach den Beobachtungen von Kopfermann[2]) an Cs II. Im Spektrum des Cs I kennt man nur die HFS. des Grundterms

$$6\,{}^2S_{1/2} \quad \Delta\nu = 0{,}315\ \text{cm}^{-1},$$

hier gelten die gleichen Überlegungen wie für die anderen Alkalien, und es folgt $\mu_0/\mu = 700$.

Ba, $Z = 56$. Isotope 136, 138 haben $I = 0$, Isotop 137 hat $I = 5/2$, Gemessen ist die HFS. des Grundzustandes von Ba II[3]). Aus den Resonanzlinien ergibt sich für die Aufspaltung des Terms $6\,{}^2S_{1/2}$ $0{,}272\ \text{cm}^{-1}$; hieraus berechnet man $\mu_0/\mu = 1750$. Die Struktur der Terme $6\,{}^2P$ ist sehr ungenau

---

[1]) D. A. Jackson, ZS. f. Phys. **80**, 59, 1933.
[2]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **73**, 437, 1931.
[3]) P. Gerald Kruger, R. C. Gibbs, R. C. Williams, Phys. Rev. **41**, 322, 1932.

gemessen, weil sie nicht völlig aufgelöst werden konnte. Sie ergibt Werte, die mit den obigen verträglich sind.

Au, $Z = 79$. Isotop 197[1]) hat $I = 3/2$ (?). Aus den Resonanzlinien ergibt sich die Aufspaltung des Grundzustandes $6\,^2S_{1/2}$ zu 0,221 und 0,224. Hieraus folgt $\frac{2I}{2I+1}\,\frac{\mu_0}{\mu} = 760$, und wenn $I = 3/2$ ist, wird $\mu_0/\mu = 1010$.

Hg, $Z = 80$. Die geraden Isotope 198, 200, 202, 204 haben $I = 0$. 199 hat $I = 1/2$, 201 hat $I = 3/2$[2]). Die HFS. des letzteren sind verkehrt, d. h. μ_0/μ ist für dieses negativ. Für das Spektrum Hg I gelten genau wie für das Cd die Betrachtungen, die wir beim Tl II auseinandersetzen werden. Für Hg I und für das Isotop 199 sind folgende Aufspaltungen beobachtet:

$6s\,7s\,{}^3S_1$	$\Delta\nu = 1{,}070\ \mathrm{cm}^{-1}$
$6s\,8s\,{}^3S_1$	1,045
$6s\,9s\,{}^3S_1$	1,030
$6s\,6p\,{}^1P_1$	— 0,181
$6s\,6p\,{}^3P_1$	0,727
$6s\,6p\,{}^3P_2$	0,758
$6s\,6d\,{}^1D_2$	0,860
$6s\,7d\,{}^1D_2$	0,496
$6s\,6d\,{}^3D_2$	— 0,470

Alle diese Aufspaltungen kann man im wesentlichen auf die Wirkung des 6 s-Elektrons zurückführen; dieses müßte dann eine Kopplungskonstante von etwa 1,15 cm^{-1} haben. Hieraus ergibt sich für Hg^{199} als wahrscheinlichster Wert von μ_0/μ 4000; dieser Wert ist aus den beim Cd erwähnten Gründen mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Für das Isotop 201 folgt in analoger Weise $\mu_0/\mu = -3600$.

Tl, $Z = 81$. Die Isotope 203, 205 haben $I = 1/2$ und, abgesehen von einer Isotopenverschiebung, fast genau die gleichen HFS. Man kennt die Spektren Tl I, Tl II, Tl III[3]).

Beginnen wir mit dem letzten, das die Struktur eines Alkalispektrums hat, d. h. eine abgeschlossene 5 d-Schale und ein Valenzelektron. Wir

---

[1]) R. Ritschl, Naturwissensch. **19**, 690, 1931.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.
[3]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931 (Tl I u. Tl II). J. C. McLennan, F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 10, 1931 (Tl II); J. C. McLennan u. E. J. Allin, ebenda **129**, 43, 1930 (Tl III).

haben für dieses Spektrum μ_0/μ aus den verschiedenen Termen berechnet und die folgenden Resultate bekommen:

$7\,s\ ^2S_{1/2}$	$\Delta\nu = 1{,}37\ \mathrm{cm}^{-1}$	$\mu_0/\mu = 1310$
$8\,s\ ^2S_{1/2}$	0,606	1210
$6\,p\ ^2P_{1/2}$	1,21	1060
$7\,p\ ^2P_{1/2}$	0,375	1310

Für die ^2P-Terme wurde die Formel (11) nach Anbringung einer von Racah angegebenen relativistischen Korrektur benutzt. Der Wert, der sich aus dem Term $7\,p\ ^2P_{3/2}$ ergeben würde, stimmt mit dem obigen nicht überein, was wohl durch die Störung dieses Terms durch den Term $5\,d^9\,6\,s\,6\,p\ ^2P_{3/2}$ zu erklären ist, der ihm energetisch benachbart ist und eine große HFS.-Konstante besitzt. Ebenso haben wir die Werte für die ^2F-Terme nicht benutzt, da diese offensichtlich gestört sind, wie man aus ihrer verkehrten Grobstruktur sieht.

Im Tl II kommen die Konfigurationen $6\,s\,ms$, $6\,s\,mp$, $6\,s\,md$ usw. vor. Ihre Aufspaltungen rühren zum größten Teil von dem $6\,s$-Elektron her. Dies wird durch den Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie bestätigt, die Goudsmit und Bacher[1]) für die HFS. von Konfigurationen mit einem einzigen ungesättigten s-Elektron entwickelt haben.

In diesem Falle gilt die Formel

$$A = a(s)\,\frac{[\frac{3}{4}+S(S+1)-S'(S'+1)]\,[S(S+1)+J(J+1)-L(L+1)]}{4\,S\,(S+1)\,J\,(J+1)}, \qquad (21)$$

die die HFS. eines beliebigen Terms mit Russell-Saunders-Kopplung durch eine einzige Konstante $a(s)$ ausdrückt. $a(s)$ bedeutet die Kopplungskonstante, die das s-Elektron hätte, wenn es isoliert vorhanden wäre. S' bedeutet den resultierenden Spin aller Elektronen, bis auf dasjenige, von dem die HFS. herrührt, d. h. $S = S' \pm 1/2$.

Im Spektrum Tl II stimmen die Verhältnisse der HFS. zahlreicher Terme näherungsweise mit den durch (21) gegebenen Werten überein. Eine Ausnahme bilden jedoch die Terme mit $L = J$. Für diese gibt es in jeder Konfiguration ein Singulett und ein Triplett mit gleichem J, die sich daher gegenseitig stören. Dadurch entsteht eine mittlere Kopplung zwischen Russell-Saunders- und (J, J)-Kopplung. Läge Russell-Saunders-Kopplung vor, so müßte der Singuletterm nach (21) überhaupt keine HFS.-Auf-

[1]) S. Goudsmit u. R. Bacher, Phys. Rev. **34**, 1500, 1929.

spaltung zeigen. Die beobachtete HFS. kommt also im wesentlichen von der Störung her. Auch in diesem Falle muß jedoch die folgende Regel gelten: Die algebraische Summe der Aufspaltungen der beiden einander störenden Terme ist gleich derjenigen, die sich aus (21) für den Tripletterm allein ergeben würde. Diese Regel wird durch das Experiment recht gut bestätigt. Die Terme mit $L \pm J$ liefern die folgenden Werte von $a(s)$:

Term	A	$a(s)$	Term	A	$a(s)$
$7\,^3S_1$	3,32 cm^{-1}	6,64	$6\,^3D_3$	0,95 cm^{-1}	5,70
$9\,^3S_1$	3,02	6,04	$7\,^3D_3$	0,97	5,82
$6\,^3P_2$	1,29	5,16	$8\,^3D_3$	0,98	5,88
$7\,^3P_2$	1,39	5,56	$5\,^3F_2$	— 0,99	5,94
$6\,^3D_1$	— 1,41	5,64	$6\,^3F_2$	— 1,03	6,18
$7\,^3D_1$	— 1,47	5,88	$5\,^3F_4$	0,74	5,92
$8\,^3D_1$	— 1,50	6,00	$6\,^3F_4$	0,74	5,92

Wie man aus dieser Tabelle sieht, ist $a(s)$ für die ungestörten Terme fast konstant, was die Vermutung bestätigt, daß die HFS. größtenteils von dem 6 s-Elektron herrührt. Man sieht dabei, daß die Kopplungskonstante um so mehr ansteigt, je weiter das äußerste Elektron in höhere Bahnen gehoben wird. Dies erklärt sich daraus, daß die abschirmende Wirkung des Leuchtelektrons auf die 6 s-Bahn um so kleiner wird, je weiter nach außen es sich befindet; das 6 s-Elektron wird stärker vom Kern angezogen und der Wert von $\psi^2(0)$ wächst. Die Terme 6 s 7 s $^3S_1$ und 6 s 9s $^3S_1$ haben demgegenüber einen umgekehrten Gang; aber das rührt davon her, daß das 7 s-Elektron selbst einen Beitrag zur HFS. liefert, der diese um 20% vergrößert, während das 9 s-Elektron nur einen Beitrag von 4% gibt, wie man mit Hilfe von (9) zeigen kann.

Im allgemeinen sind die $a(s)$ der Tabelle sämtlich größer als die wirkliche Kopplungskonstante, die das 6 s-Elektron hätte, wenn es sich in dem zur Konfiguration 6 s^2 gehörigen Feld bewegen würde. Diese Konstante kann man aus den obigen Angaben nicht direkt entnehmen, durch Extrapolation findet man aber, daß $a(s)$ ungefähr einen Wert von 5 cm^{-1} haben müßte. Mit Hilfe von (9) könnte man hieraus μ_0/μ berechnen, wenn n_{eff} für den fraglichen Zustand bekannt wäre. Dies muß man jedoch extrapolieren, da der Term 6 s im Triplettsystem nicht vorkommt. Man findet auf diese Weise $n_{\text{eff}} = 1{,}56$. Nunmehr folgt aus (9)

$$\mu_0/\mu = 1400, \tag{22}$$

in guter Übereinstimmung mit den aus Tl III berechneten Werten.

Im Tl I sind einige Terme gemessen, darunter der Grundterm $6s\,6p\,{}^2P_{1/2}$ und die Terme $6s\,6p\,P_{3/2}$ und $6s\,7s\,S_{1/2}$. Mit den gewöhnlichen Formeln kann man μ_0/μ aus dem Term $7\,{}^2S_{1/2}$ berechnen und findet 1380; für den $6\,{}^2P_{1/2}$-Term findet man 950, wenn man die Korrektion von Breit nicht berücksichtigt, die nach Größe und Vorzeichen geeignet ist, die Übereinstimmung wieder herzustellen. Der Term $6\,{}^2P_{3/2}$ ist dagegen stark gestört, wie wir im vorigen Paragraphen nachgewiesen haben, und eignet sich daher nicht zur Berechnung von μ_0/μ.

Aus der Gesamtheit dieser befriedigend miteinander übereinstimmenden Daten entnehmen wir als wahrscheinlichsten Wert für Tl $\mu_0/\mu = 1300$.

Pb, $Z = 82$. Die geraden Isotope 204, 206, 208 haben $I = 0$; das Isotop 207 hat $I = 1/2$. Gemessen sind die HFS. der Spektren Pb I, Pb II, Pb III[1]). Von dem letzteren kennt man nur die Aufspaltungen des Terms $6s\,7s\,{}^3S_1$, die 2,25 cm^{-1}, beträgt. Sie rührt wie beim analogen Term des Tl II zum größten Teil von dem $6s$-Elektron her, das $7s$-Elektron liefert noch einen Beitrag von etwa 20%. Man berechnet hieraus μ_0/μ = etwa 3500.

Im Pb II wurden verschiedene Terme mit den Konfigurationen $6s^2\,mp$ $6s^2ms$, $6s^2\,md$ und $6s\,6p^2$ untersucht. Sie sind zum größten Teil durch die Terme einer Konfiguration $6s\,6p\,7s$ gestört, deren HFS. wegen des $6s$-Elektrons sehr groß ist und die sich infolgedessen auch in relativ entfernten Termen bemerkbar macht, analog wie im Falle des Tl I. Eine genaue Berechnung dieser Effekte ist praktisch unmöglich, so daß die HFS. dieser Terme nicht zur Berechnung des magnetischen Kernmoments verwendbar ist.

Ebensowenig ist das Spektrum Pb I für quantitative Rechnungen zu brauchen. Wir erhalten also schließlich als wahrscheinlichsten Wert von μ_0/μ 3500, der jedoch etwas ungenau ist.

Bi, $Z = 83$. Isotop 209, $I = 9{,}2$. Von diesem Element sind die Spektren Bi I, Bi II, Bi III, Bi IV und Bi V bekannt[2]). Das letztere ist ein alkaliähnliches Spektrum und man kennt die Aufspaltung des Grundterms $6\,{}^2S_{1/2}$, die 13 cm^{-1} beträgt. Setzt man nach McLennan $n_{\text{eff}} = 2{,}35$, so findet man hieraus μ_0/μ 520.

---

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **75**, 363, 1932; H. Schüler u. E. J. Jones, ebenda **75**, 563, 1932 (Pb I, Pb II); siehe auch J. L. Rose, L. P. Granath, Phys. Rev. **40**, 760, 1932; J. C. McLennan, M. F. Crawford, L. B. Leppard, Nature **128**, 301, 1931 (Pb III).

[2]) E. Back, S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928; P. Zeeman, E. Back, S. Goudsmit, ebenda **66**, 1, 1930 (Bi I); R. Fisher, S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 1057, 1674, 1931 (Bi II u. III); G. Arvidsson, Ann. d. Phys. **12**, 787, 1932 (Bi IV u. V).

Obwohl die HFS. des Bi eine der bestbekannten ist, eignet sie sich nicht zu einer genauen Bestimmung des magnetischen Kernmoments, denn in den Spektren Bi I und Bi II sind die Elektronenkonfigurationen zu stark miteinander vermischt. Auch das Spektrum Bi III eignet sich nicht zu quantitativen Betrachtungen, denn die Konfiguration $6\,s^2\,7\,s$ ist sicher durch $6\,s\,6\,p^2$, die energetisch benachbart ist, gestört, und auch die Angaben, die man aus der Konfiguration $6\,s\,6\,p^2$ über die Kopplung des $6\,s$-Elektrons bekommen kann, sind nicht sehr zuverlässig, weil man den Übergangsfall der Kopplung zwischen Russell-Saunders- und (J, J)-Kopplung, der hier vorliegt, nicht sicher beherrscht. Immerhin scheinen die Werte der Kopplungskonstanten für die Elektronen $6\,s$ und $7\,s$ den obigen Wert von μ_0/μ größenordnungsmäßig zu bestätigen. Bei Bi IV reicht unsere Kenntnis der Grobstruktur nicht aus, um sichere Schlüsse ziehen zu können.

In der folgenden Tabelle haben wir die resultierenden Werte des Verhältnisses μ_0/μ für die verschiedenen Terme zusammengestellt. Wo der Wert von I nicht mit Sicherheit bekannt ist, haben wir auch den Wert von $\frac{2I}{2I+1}\frac{\mu_0}{\mu}$ angegeben, der von I unabhängig berechnet werden kann. In der mit „*Gewicht*" bezeichneten Spalte haben wir die Anzahl der Terme angegeben, aus denen der Wert von μ_0/μ mit befriedigender Übereinstimmung berechnet werden kann.

Element	Z	M	I	μ_0/μ	Gewicht	Bemerkungen
Li	3	7	$^3/_2$	575	—	Nach Breit [1])
Na	11	23	$^3/_2$?	880(?)	1	$\frac{2I}{2I+1}\frac{\mu_0}{\mu} = 660$
Cu	29	63,65	$^3/_2$	780	3	
Ga	31	69	$^3/_2$	860	1	
Ga	31	71	$^3/_2$	670	1	
Rb	37	85	$^5/_2$	1350	1	
Rb	37	87	$^3/_2$?	660(?)	1	$\frac{2I}{2I+1}\frac{\mu_0}{\mu} = 490$
Cd	48	111,113	$^1/_2$	— 3500	5	
In	49	115	$^9/_2$	350	2	
Cs	55	133	$^7/_2$	700	1	
Ba	56	137	$^3/_2$	1750	1	
Au	79	197	$^3/_2$(?)	1010(?)	1	$\frac{2I}{2I+1}\frac{\mu_0}{\mu} = 760$
Hg	80	199	$^1/_2$	4000	7	
Hg	80	201	$^3/_2$	— 3600	7	
Tl	81	203,205	$^1/_2$	1300	20	
Pb	82	207	$^1/_2$	3500	1	
Bi	83	209	$^9/_2$	520	1	

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **36**, 1732, 1930.

Man könnte versuchen, aus der obigen Tabelle Schlüsse auf die Kernstruktur zu ziehen. Es scheint uns aber, daß die geringe Genauigkeit der Werte und die zahlreichen Lücken es unmöglich machen, zu einem endgültigen Resultat in diesem Sinne zu kommen. Eine naheliegende Bemerkung ist aber, daß in dieser Tabelle die Kerne mit gerader Atomnummer und ungeradem Atomgewicht, die also nach der Heisenbergschen Theorie eine gerade Anzahl von Protonen und eine ungerade Zahl von Neutronen enthalten, ein deutlich kleineres Kernmoment haben, als die anderen mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl. Auch diese Regel scheint jedoch nicht allgemein zu gelten, denn K^{39} macht fast mit Sicherheit eine Ausnahme. Für dieses Element ist I nach Ausweis des Intensitätswechsels in den Bandenspektren[1]) von Null verschieden, während die HFS., die demnach vorhanden sein sollte, niemals aufgelöst werden konnte.

Für Hilfe bei der Abfassung des deutschen Textes sind wir Herrn Dr. R. Peierls zu großem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist eine Arbeit von S. Goudsmit erschienen (Phys. Rev. **43**, 636, 1933), deren Resultate sich teilweise mit unseren überdecken. Auch die von ihm angegebene Kernmomenttabelle stimmt wesentlich mit unserer überein.

Roma, Istituto Fisico della R. Università, März 1933.

---

[1]) F. W. Loomis, R. W. Wood, Phys. Rev. **38**, 854, 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Abhängigkeit der Intensität der Ramanstreustrahlung von der anregenden Frequenz bei Quarz.

Von **L. S. Ornstein, J. J. Went** und **A. H. W. Aten jr.** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1933.)

Die Abhängigkeit der Ramanstreustrahlung von Quarz wird bestimmt und innerhalb der Meßgenauigkeit proportional zu ν^4 gefunden.

Für Flüssigkeiten haben verschiedene Forscher untersucht[1]), wie die Ramansche Streustrahlung von der Frequenz abhängt, und dabei gefunden, daß die Intensität der Ramanlinien der vierten Potenz der Frequenz proportional ist, insoweit keine Absorptionsstelle in der Nähe der in Betracht kommenden Schwingungsfrequenzen liegt.

Für Kristalle haben Landsberg, Leontowitsch und Mandelstam derartige Messungen ausgeführt[2]). Bei Quarz haben sie nämlich das Intensitätsverhältnis für die Ramanlinie $\Delta\nu = 465\ \mathrm{cm}^{-1}$ zur Rayleighschen Streulinie bestimmt. Weil dieses Verhältnis ungefähr konstant war, schlossen sie daraus, daß in erster Näherung die ν^4-Relation stimmt, daß jedoch die kurzwelligen Erregerfrequenzen bevorzugt sind. Diese Erscheinung könnte auf eine im Ultraviolett gelegene Absorptionsstelle hindeuten. Ein Bedenken gegen ihre Methode ist erstens, daß man die ν^4-Relation der Rayleighstreuung annehmen muß, und zweitens, daß sicher sein muß, daß wirklich nur molekular zerstreutes Licht bei der ungeänderten Frequenz vorliegt. Hat man, wie es bei natürlichen Kristallen fast immer der Fall ist, auch noch Lichtstreuung durch Verunreinigungen, so würde die Intensität der ungestörten Linie mit einer kleineren Potenz als der vierten ansteigen und das Intensitätsverhältnis Rayleigh-Raman-Linie würde im Ultraviolett größer sein als im sichtbaren Teil.

---

[1]) L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **61**, 593, 1930; J. Rekveld, ebenda **68**, 543, 1931; G. Ellenberger, Ann. d. Phys. **14**, 221, 1932.

[2]) G. Landsberg u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929; G. Landsberg u. L. Mandelstam, ebenda **60**, 364, 1930.

Da das betrachtete Verhältnis wichtige Aufschlüsse über die Natur der festen Körper geben kann, haben wir neue Versuche angestellt, wobei die Ramanlinie und die anregende Quecksilberlinie unmittelbar verglichen sind.

Die Beobachtung geschah folgendermaßen:

In einem an der Innenseite spiegelnd verchromten[1]) ellipsenförmigen Gefäß[2]) von 30 cm Länge und $22 \times 23\,cm^2$ Querschnitt, wurde in der einen Brennlinie eine Heraeussche Quarz-Quecksilberlampe aufgestellt, während in der anderen Brennlinie an der Vorderseite des Gefäßes vor einer kleinen Öffnung ein klares rechteckiges Stück kristallinischen Quarzes von $10 \times 15 \times 32\,mm^3$ so aufgestellt wurde, daß die optische Achse des Kristalls parallel zur Beobachtungsrichtung war. Die Hinterseite des Kristalls wurde geschwärzt. Da nun der Totalreflexionswinkel in dem benutzten Spektralbereich maximal 40^0 wird, also $< 45^0$ ist, so kann das durch die Seitenflächen in allen Richtungen eintretende Licht nicht ohne gestreut zu sein an der Vorderseite wieder austreten.

Das Streulicht wurde mit Hilfe von zwei Quarzlinsen derart auf den Spalt eines Hilgerschen Quarzspektrographen geworfen, daß die Hinterfläche des Kristalls scharf auf dem Spalt abgebildet war. Die Stromstärke der Lampe betrug 1,95 Amp.; nach etwa einer Stunde war die Lampe gut konstant eingebrannt. Lampe und Gefäße wurden durch Einblasen von kalter Luft gekühlt.

Um den Vergleich mit dem anregenden Hg-Licht durchzuführen, haben wir neben dem Streuspektrum auch das Hg-Spektrum einer einmal von einer Chromplatte reflektierten Quecksilberlampe aufgenommen. Diese beiden Spektren können ohne weiteres verglichen werden, weil in unseren Kristall hauptsächlich nur einmal reflektiertes Licht einfällt. Der Kristall wird bestrahlt durch a) direktes Licht von der Hg-Lampe, b) einmal an dem Spiegel reflektierten Licht, c) mehrfach reflektiertem Licht. Der Reflexionskoeffizient unseres Chromspiegels ist etwa 70% für 4300 Å und 55% für 2500 Å. In dem Licht der Lampe sind also die ultravioletten Linien relativ stärker als im einmal (und auch mehrfach) reflektierten

[1]) Es wurde chromiert, weil das Reflexionsvermögen des Chroms fast konstant ist im ganzen von uns benutzten Spektralbereich.

[2]) Wir sind Herrn Prof. Aten zu großem Dank verpflichtet, weil er das Polieren und Verchromen des Gefäßes in seinem Elektrochemischen Institut in Amsterdam hat ausführen lassen.

Licht. Eine einfache Rechnung zeigt, daß in der Streustrahlung, welche an a) und c) verursacht wird, gerade eine derartige Kompensation eintritt, daß man beim Vergleich von Streustrahlung und einfallender Strahlung bis auf einen Fehler von einigen Prozenten so verfahren kann als ob nur einmal reflektiertes Licht einfällt, und zwar:

Die Messungen sind an den folgenden Quecksilberlinien ausgeführt: 4359, 4047, 3663, 3655, 3650, 3132, 3126 und 2537 Å.

Nicht alle hier genannten Linien konnten in jeder Aufnahme benutzt werden, weil die Intensitätsschwärzungskurve nur zwischen 20 und 70% zuverlässige Resultate gibt. Die Intensitätsmarken sind mit einem Stufenspalt, teilweise auf demselben Spektrographen, teilweise auf einem anderen Spektrographen gewonnen. Jedoch wurden alle notwendigen Aufnahmen auf einer und derselben Platte (Ilford-Iso-Zenith-Platten) gemacht. Die Belichtungszeit war für alle Aufnahmen auch von der gleichen Größenordnung. Um die starken Quecksilberlinien abzuschwächen, wurden Drahtgitter benutzt.

Fig. 1.

Die Messungen haben sich, wie erwähnt, bis 2500 Å ausgedehnt, und in diesem Bereich war die Absorptionszunahme des Quarzes noch unmerklich; eine Korrektion dafür war auch vollkommen überflüssig, weil stets ein Vergleich zwischen der Quecksilberlinie und der Ramanfrequenz $\Delta\nu = 465\ \mathrm{cm}^{-1}$, d. h. für einen Wellenlängenunterschied von 30 bis 70 Å gemacht werden mußte. In diesem Wellenlängenbereich wurde auch nirgends eine Empfindlichkeitskorrektion angebracht; jedoch wird der hierdurch zu erwartende Fehler nicht größer als etwa 20% sein.

Um die Gesamtintensität jeder Linie zu bestimmen, wurden sowohl die Hg- wie die Schwärzungen der Ramanlinien mit dem Woudaschen Apparat in Intensitäten umgerechnet[1]) und planimetriert; dann wurde das gesuchte Verhältnis berechnet. Für das Triplett bei 3660 und das Dublett bei 3130 Å sind immer sofort Mittelwerte gebildet.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Resultate von vier verschiedenen Aufnahmen wiedergegeben, wobei immer für das Dublett 3126, 3132 Å die Verhältniszahlen gleich 60 gesetzt wurden, weil das die zuverlässigste Messung war.

---

[1]) J. Wouda, ZS. f. Phys. **79**, 511, 1932.

Tabelle 1. $I_{\text{Raman}}/I_{\text{Quecksilber}}$.

Anregende Frequenz	I	II	III	IV	Mittelwert	Berechnet
4358	13	—	13	—	13	16
4047	22	—	23	28	24	21
3663						
3655	24	30	24	—	26	30
3650						
3132						
3126	60	60	60	60	60	60
2537	—	100	177	145	141	138

Aus dieser Tabelle, wie auch aus der Fig. 1, sieht man sofort, daß innerhalb der möglichen Fehlergrenzen keine Abweichung von der ν^4-Relation gefunden wurde. Es wird noch untersucht werden, ob größere $\Delta\nu$ und Messungen in der Nähe der Absorptionsgebiete vielleicht Abweichungen ergeben.

Über den Photoeffekt in Cupritkristallen.

Von **Anna Joffé** und **A. Joffé** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1933.)

Photoelektrometrische Kraft und innerer Photoeffekt wurden an Cupritkristallen untersucht und die bisher vorgeschlagenen Erklärungen als ungenügend erwiesen. Die Potentialverteilung in einem belichteten Kristall stimmt nicht mit der Diffusionstheorie. Ebensowenig stimmt die Abhängigkeit der photoelektromotorischen Kraft von der Intensität des Lichtes. Bei einseitiger Belichtung durch eine Elektrode wurde eine starke Asymmetrie des Stromes festgestellt. Übersteigt die Feldstärke 1000 Volt/cm, so erzeugt die Belichtung mit weißem oder rotem Licht eine Stromverminderung bis 30%. Diese Erscheinungen treten nur beim Zusammenwirken von Photostrom und Dunkelstrom hervor.

Gelegentlich einer Untersuchung der Kontaktpotentiale von Isolatoren und Halbleitern wurden einige Beobachtungen an Cupritkristallen gemacht. Nach der Ionisationsmethode untersucht zeigen sowohl Einkristalle wie auch vielkristalline Kupferoxydulplatten verschiedener Leitfähigkeit ein Kontaktpotential gegen Gold von ungefähr $-0{,}20$ Volt. Dies Potential folgt dem Voltagesetz; es ist unabhängig von der Unterlage auch dann, wenn die Leitfähigkeit auf 10^{-12} sinkt (bei der Temperatur der flüssigen Luft). Eine Belichtung ändert das Kontaktpotential im Sinne des Dembereffektes. Einkristalle wurden um 0,04 bis 0,07 Volt elektropositiver, Kupferoxydulplatten um 0,02 Volt negativer. Intensive Trocknung mit Phosphorpentoxyd änderte an der Erscheinung nichts.

Es zeigte sich aber, daß auch eine Goldplatte bei intensiver Belichtung ihr Kontaktpotential reversibel änderte. W. Leo[1]) berichtet sogar über ein ähnliches Verhalten von Nickelplatten im Vakuum. Wollte man den Kristallphotoeffekt untersuchen, so mußten daher statt ionisierter Luft gut anliegende Metallelektroden verwendet werden.

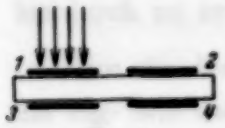


Fig. 1.

Uns standen zwei Cupritplatten (etwa 8×8 mm² groß und 0,5 mm dick) zur Verfügung. Sie wurden im Hochvakuum in einer in Fig. 1 angegebenen Weise mit durchsichtigen aufgedampften Goldelektroden versehen. Die Elektroden bildeten auf jeder Seite je zwei Streifen (5 mm lang und 2 mm breit) mit einem 1 mm breiten freien Raum dazwischen.

Die bei Belichtung von 1 zwischen 1 und 3 entstehende Potentialdifferenz wurde zuerst dem Lichtdruck oder einer bevorzugten Aussendung

[1]) W. Leo, Ann. d. Phys. **15**, 129, 1932.

der Elektronen in der Richtung des Lichtstrahles zugeschrieben. Es entsteht aber eine Potentialdifferenz nicht nur zwischen 1 und 3, die in der Richtung des einfallenden Lichtes liegen, sondern auch zwischen 1 und 2, die senkrecht dazu liegen. Läßt man das Licht ganz schief ($> 75^0$) von vorn nach hinten auf die Elektrode 1 fallen, so bekommt man trotzdem dieselbe positive Aufladung von 1 gegen 2. Dieser Tatbestand würde nicht zugunsten des Lichtdrucks sprechen.

Die andere von Dember und H. Teichmann vertretene Ansicht, wonach das Potential an einer Stelle eine Funktion der dort herrschenden Elektronenkonzentration und die letztere eine Funktion der Lichtintensität an derselben Stelle ist, führt auch zu Widersprüchen. Man findet nämlich, daß 3 gegen 4 negativ aufgeladen wird, trotzdem die Lichtintensität an der unbelichteten Elektrode 4 nicht größer sein kann, als an 3. Man könnte dagegen einwenden, daß auch die Elektrode 3 nicht mehr vom wirksamen Licht getroffen wird, weil der Dembereffekt durch stark absorbiertes Licht erzeugt wird: Fand doch Ziwtschinsky[1]), daß das Maximum des Dembereffektes um 15 mμ weiter nach kürzeren Wellen, also näher an den Absorptionsstreifen gelegen ist, als das Maximum des inneren Photoeffektes. Unsere Versuche im spektral zerlegten Licht zeigten aber, daß man denselben Sinn der Aufladung von 3 gegen 4 erhält auch dann, wenn man schwächer absorbiertes Licht ($\lambda = 640$ mμ) verwendet, das wohl an die Elektrode 3 reicht.

Wurden statt 1 die Elektroden 2, 3 oder 4 belichtet, so erhielt man dieselben Gesetzmäßigkeiten: stets ist die belichtete Elektrode positiv gegen alle anderen und die gegenüberliegende negativ gegen alle anderen. Wie zu erwarten, bestand keine nennenswerte Potentialdifferenz zwischen den beiden unbelichteten Elektroden 2 und 4. Quantitativ verhielten sich verschiedene Elektroden ungleich wegen verschiedener Empfindlichkeit einzelner Gebiete des Kristalls. So erhielten wir z. B. bei Belichtung von 4 (die empfindlichste Elektrode) folgende Potentiale: $(4)_{\text{Bel.}} - 0$; $(2) - 0{,}06$; $(3) - 0{,}035$; $(1) - 0{,}04$ Volt.

H. Teichmann[2]) meinte auf Grund der Gleichgewichtstheorie des Elektronengases Dembers Messungen quantitativ darstellen zu können. Er geht dabei von der Formel für ein nicht entartetes Elektronengas (abgeleitet aus modernen Vorstellungen) aus, wonach die Potentialdifferenz P

[1]) A. Ziwtschinsky, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **2**. 221, 1932.
[2]) H. Teichmann, Proc. Roy. Soc. London (A) **837**, 105, 1933.

zwischen zwei Stellen mit Elektronenkonzentrationen n_1 und n_2 bestimmt wird:

$$P = \frac{RT}{F} \log n \frac{n_1}{n_2}. \quad (1)$$

Hier bedeuten R die Gaskonstante, F die Faradaysche Konstante, T die absolute Temperatur. RT/F beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0,025 Volt; um die von Dember beobachtete photoelektromotorische Kraft von 0,15 bis 0,18 Volt aus der Formel (1) zu erhalten, muß $n_1/n_2 \backsimeq 500$ werden. Rechnet man aber die Leitfähigkeitserhöhung bei derselben Belichtung (Leitfähigkeit gleich Stromstärke durch photoelektromotorische Kraft), so findet man nur eine dreifache mittlere Elektronenkonzentration im Lichte gegen Dunkel. Wächst die Elektronenkonzentration proportional der Lichtintensität, so sollte P logarithmisch anwachsen, während es eher proportional anwächst usw.

Ähnliche Widersprüche lieferten auch unsere Versuche: Die aus der Leitfähigkeit errechnete Elektronenkonzentration war viel zu klein, um die beobachtete photoelektromotorische Kraft zu erklären. Will man an der Gleichgewichtsformel (1) festhalten, so muß man entweder annehmen, daß die Photoelektronen eine viel höhere effektive Temperatur T haben, oder eine sehr starke Lichtabsorption voraussetzen, so daß die nötige Konzentration nur in einer sehr dünnen Schicht vorhanden wäre.

Eine sehr gut leitende dünne Schicht an der Eingangsstelle des Lichtes ließe sich auf folgende Weise feststellen: Man belichtet die gesamte Fläche 1 bis 2 und mißt die Leitfähigkeit zwischen 1 und 2 einerseits und zwischen 3 und 4 andererseits. Die erste sollte sehr stark, die zweite nur unwesentlich ansteigen. In Wirklichkeit war der Unterschied nicht sehr groß. Die Leitfähigkeit zwischen 1 und 2 stieg kaum um 10%, während die Formel (1) eine mehrfache Steigerung der Elektronenkonzentration unter den Elektroden erwarten ließ. Die Leitfähigkeit zwischen 3 und 4 konnte aber dabei durch schwächer absorbierte Wellenlängen bedingt gewesen sein. Wir gingen daher zu spektral zerlegtem Licht über und untersuchten die photoelektrischen Ströme im weiten Bereich der Feldstärken und Temperaturen. Diese Versuche zeigen jedenfalls, daß die einfachen Annahmen der Gleichgewichtstheorie nicht ausreichen. Der Dunkelstrom folgt dem Ohmschen Gesetz nur sehr annähernd: die Leitfähigkeit steigt im allgemeinen mit der Feldstärke. Der Photostrom (mit Abzug des Dunkelstroms) ist in der Richtung 1—3 (Fig. 1) stark asymmetrisch. In der Richtung, wo die Elektronen von der belichteten Elektrode durch den Kristall wandern (belichtete Elektrode negativ), ist die Stromstärke drei- bis zehnmal stärker als in der entgegengesetzten.

Bis etwa 5 Volt folgt der Photostrom dem Ohmschen Gesetz (abgesehen von der dazukommenden photoelektromotorischen Kraft). Dann erreicht der Strom ein Maximum (bei 7 Volt für die Richtung gegen die belichtete Elektrode und etwa 50 Volt für die entgegengesetzte). Weiter ändert der so berechnete Photostrom seine Richtung: unter Belichtung wird die Stromstärke kleiner als im Dunkeln. Die Stromerhöhung bei kleinen Spannungen (bis 100 Volt/cm) beträgt etwa 5 bis 10% (bei anderen Kristallen bis 300%); die Stromverminderung (bei 4000 Volt/cm) etwa 30%. In Fig. 2 gibt die Gerade I den Verlauf des Photostroms zwischen 0,1 und 3 Volt; die Kurve II bis 175 Volt für die Wellenlänge 615 mμ an. Die Schnittpunkte mit der Abszissenachse verschieben sich mit der Wellenlänge.

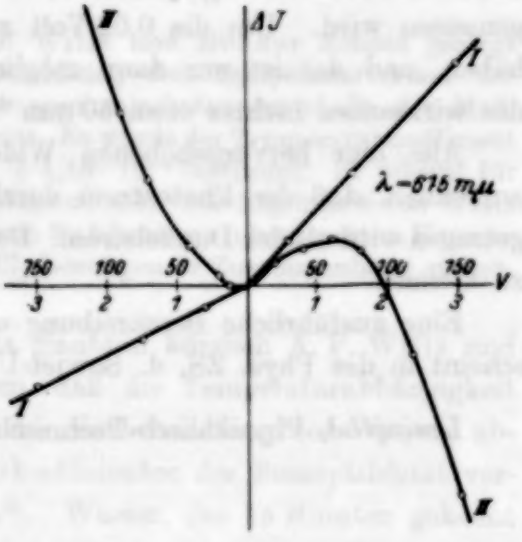


Fig. 2.

Die Asymmetrie des Stromes (Gerade I) zeigt, daß die Leitfähigkeit in einem bestimmten Bezirk innerhalb des Kristalls nicht nur von der dort herrschenden Lichtintensität abhängt, sondern auch von der Leitfähigkeit der Nachbargebiete, die den Elektronenstrom liefern. Die Stromabnahme in starken Feldern deutet auf eine Verschiebung des Gleichgewichts bei Belichtung, die nicht nur die Photoelektronen, sondern auch die Dunkelelektronen betrifft. Weder die Dunkelleitfähigkeit noch die reine Lichtleitfähigkeit (bei —190° C, wo die Dunkelleitfähigkeit verschwindend klein ist) zeigen diese Verminderung in starken Feldern bis 12000 Volt/cm. Während der positive Photostrom praktisch gleichzeitig mit der Belichtung verschwindet, kehrt nach einer Stromabnahme der Anfangswert erst langsam zurück, nachdem das Licht ausgelöscht worden ist. Eine Bestrahlung mit dem äußersten Rot (Schottfilter Rg 5) beschleunigt die Rückkehr bedeutend — ein Verhalten, das für den positiven Teil des primären Photostroms charakteristisch ist und das lockergebundenen Elektronen zugeschrieben werden muß.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Dunkelleitfähigkeit etwa 10^5mal kleiner als bei Zimmertemperatur, der Photostrom etwa zehnmal kleiner. Während bei Zimmertemperatur der Photostrom 10%

des Dunkelstroms beträgt, ist er bei — 190° C 1000mal stärker als dieser. Es fehlt eine Asymmetrie und eine Stromabnahme. Das rote Filter (R g 5), welches die photoelektromotorische Kraft bei 15° C auf Null heruntersetzt, hat keinen Einfluß bei — 190° C, was auf einer Verschiebung der Absorptionsbande beruht.

Nimmt man an, daß der Photostrom für die Elektronenkonzentration an der Eingangsstelle des Lichtes, der Dunkelstrom für die Konzentration an der entgegengesetzten Elektrode maßgebend ist, so findet man bei — 190°C aus der Formel (1) $P \backsimeq 0{,}05$ Volt, während das Experiment 0,08 Volt ergibt. Bei Zimmertemperatur liegen die Verhältnisse ganz anders. Hier ergeben dieselben Annahmen $n_1/n_2 \backsimeq 1{,}05$; $P = 0{,}001$ Volt, während $P = 0{,}02$ Volt gemessen wird. Um die 0,02 Volt zu erklären, müßte man $n_1/n_2 = 2$ haben, und das ist nur dann möglich, wenn der Extinktionskoeffizient des wirksamen Lichtes etwa 60 mm^{-1} beträgt.

Alle hier hervorgehobenen Widersprüche verschwinden, wenn wir annehmen, daß der Photostrom durch Elektronen anderer Energiestufen getragen wird als der Dunkelstrom. Der Halleffekt erlaubt sie experimentell zu trennen.

Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Experimente erscheint in der Phys. ZS. d. Sowjet-Union.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I.

Von **B. Cabrera** und **H. Fahlenbrach** in Madrid.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1933.)

Im Gegensatz zu Untersuchungen von Wills und Boeker konnte gezeigt werden, daß eine verschiedene Vorbehandlung den Temperaturverlauf der Suszeptibilität des Wassers nicht oder zum mindesten innerhalb der Meßgenauigkeit bleibend zu beeinflussen scheint. Es wurde der Temperaturkoeffizient der Suszeptibilität des Wassers zu $\alpha = +1{,}15 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Er scheint für alle Temperaturen von 0 bis 100° C konstant zu sein. Die Ergebnisse von Wills und Boeker können mit einer kürzlich von Fahlenbrach bestimmten Konzentrationsabhängigkeit an wässerigen Ni-Cl_2-Lösungen in Zusammenhang stehen.

In einer bemerkenswerten Arbeit glaubten kürzlich A. P. Wills und G. F. Boeker[1]) feststellen zu können, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers von der Vorbehandlung des Wassers abhängig sei, daß sogar die Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität verschiedenes Vorzeichen haben können[2]). Wasser, das 15 Minuten gekocht und danach magnetisch untersucht wird, soll einen negativen Temperaturkoeffizienten haben; dagegen zeigt nach dem Bericht der Verfasser Wasser, das nach dem Kochen längere Zeit in Kontakt mit Heliumgas gestanden hat, einen positiven Temperaturkoeffizienten.

In den letzten Jahren ist von verschiedenen Seiten[3]) und mit sehr vollkommenen Versuchsmethoden (in den meisten Fällen die verbesserte Quinckesche Steighöhenmethode) die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers untersucht worden. Alle Forscher sind zu dem Ergebnis gekommen, daß die Suszeptibilität des Wassers einen positiven Temperatur-

---

[1]) A. P. Wills u. G. F. Boeker, Phys. Rev. **42**, 681ff., 1932.

[2]) Eine frühere Arbeit von B. Cabrera und A. Duperier (Journ. de phys. **6**, 121, 1925) kann nicht im Sinne der Verfasser gedeutet werden, da sie zurückgezogen worden ist (C. R. **191**, 589, 1930).

[3]) A. Piccard, Dissertation Zürich 1913; A. W. Marke, Bull. Acad. Danemark 1916, S. 395; W. Johner, Helv. Phys. Acta **4**, 238ff., 1931; H. Auer, Phys. ZS. **22**, 869ff., 1932; R. Mathur, Ind. Journ. Phys. **15**, 207ff., 1931.

koeffizienten hat; keiner von ihnen fand eine Variabilität des Temperaturkoeffizienten, so daß das Resultat Wills und Boekers überraschen muß. Die verschiedenen Bestimmungen des Temperaturverlaufs des Diamagnetismus von Wasser geben andererseits eine noch sehr unbefriedigende Übereinstimmung, vor allem in Hinblick auf die magnetischen Untersuchungen stark verdünnter wässeriger Lösungen, wo der Anteil des Lösungsmittels den des gelösten Salzes sehr überwiegt und eine exakte Bestimmung der Wassersuszeptibilität und ihrer Temperaturabhängigkeit unerläßlich ist, um über den Magnetismus des gelösten Salzes eindeutige Aussagen machen zu können. Die neueren Bestimmungen geben Temperaturkoeffizienten im Intervall etwa von $+1$ bis $+2{,}5 \cdot 10^{-4}$ an. Wenn man die Bestimmung Mathurs, die mit weniger Genauigkeit als die anderen gemacht ist, fortläßt, wird die Übereinstimmung bedeutend besser. Die Temperaturkoeffizienten liegen dann im Intervall von 1,0 bis $1{,}4 \cdot 10^{-4}$. Eine weitere noch ungeklärte Frage bezieht sich auf die geometrische Form der Beziehung zwischen Suszeptibilität und Temperatur. Auer und Piccard fanden einen krummlinigen Verlauf der Suszeptibilitäts-Temperaturkurve mit einer Konkavität zur Temperaturachse, Johner im Piccardschen Institut und Marke ermittelten eine geradlinige Beziehung.

Alle diese ungeklärten Probleme, in erster Linie aber die Arbeit von Wills und Boeker, veranlaßten uns zur Neuinangriffnahme des Problems der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers, von dem wir hier eine erste Mitteilung machen. Wir arbeiteten mit einer empfindlichen Torsionswaage, die von Cabrera und Torroja konstruiert wurde und an einer anderen Stelle (Anal. de la Soc. Esp.) von diesen genauer beschrieben wird. Die frühere Fehlerquelle der Ergebnisse Cabreras und Duperiers konnte beseitigt werden, da wir die verwandten Gläschen für das Versuchswasser so klein wählten, daß das Wasser nicht wie früher bis an die Enden der scheidenförmig auslaufenden Polschuhe reichte und so vermieden wurde, daß die thermische Ausdehnung das Wasser in ein sehr verschiedenes Feld trieb. Wir konnten sicher sein, daß die thermische Ausdehnung eine Fehlerquelle innerhalb der Meßgenauigkeit ist, weil wir mit Wassertuben verschiedener Länge das gleiche Resultat erhielten. Zur Erhöhung der Genauigkeit war die Apparatur so eingerichtet, daß im Vakuum gemessen werden konnte. Es wurde dadurch die störende thermische Bewegung der Luft oder eines anderen Gases vermieden. Das Versuchswasser wurde in evakuierte Gläschen von 4 bis 4,5 cm Länge eingeschmolzen. Die in Wasser absorbierte Luft wurde vorher durch Kochen entfernt. Eine Fälschung des Resultats durch den Paramagnetismus der Luft war

danach unmöglich. Da der Elektromagnet durch eine durch einen Motor getriebene Schraube in verschiedene Stellungen zur Probe zu bringen war, konnten die Maxima und Minima der ponderomotorischen Kraftwirkung des Magnetfeldes graphisch bestimmt werden. Die Kraft wurde durch die Drillung des Torsionsfadens direkt bestimmt. Zur Erzeugung von Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° C war die Probe von

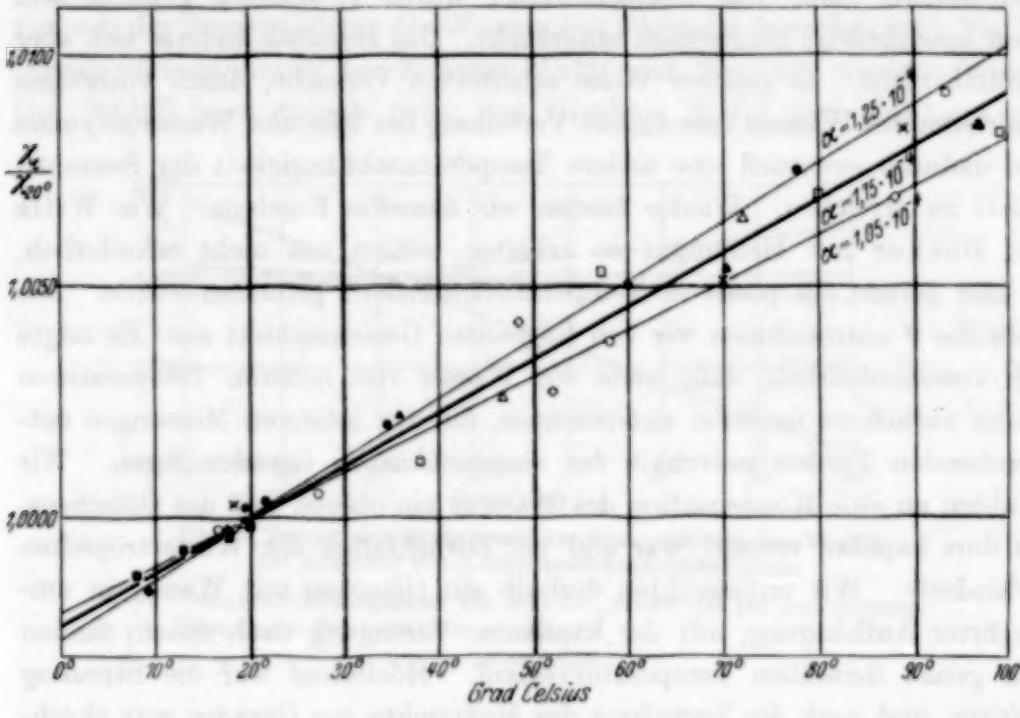


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Wasser.

○ Werte vom 27. Januar
● " " 8. Februar } gleiche Füllung I.
□ " " 9. "
◇ " " 17. "
× " " 18. " (vorher eingefroren) } gleiche Füllung II.
▲ " " 22. " (sofort nach dem Kochen gemessen)
■ " " 26. "
● " " 27. " } gleiche Füllung III.
△ " " 7. März, Füllung II.

einem elektrischen Ofen von etwa 20 cm Länge umgeben. Die Drahtwicklung des Ofens wurde in der Weise vorgenommen, daß in allen Teilen Temperaturkonstanz bis zu 1° erreicht war. Die Temperaturen unter Zimmertemperatur wurden erhalten, indem wir Leitungswasser unter verschiedenem Druck durch den äußeren Mantel des Ofens strömen ließen. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit zwei gleichen Kupfer-Konstantan-Thermoelementen.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist in Fig. 1 dargestellt. Drei verschiedene Wasserproben, in verschiedene Gläschen eingeschlossen, zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit (die stärksten Abweichungen bleiben unter $1‰$) das gleiche Resultat. Insgesamt wurden neun Meßreihen mit je drei bis fünf Meßpunkten gemacht. Bei der Reihe 6 gingen wir analog wie Wills und Boeker bei ihrer Bestimmung des negativen Temperaturkoeffizienten vor. Das Versuchswasser wurde 15 Minuten gekocht und dann anschließend magnetisch untersucht. Das Resultat änderte sich aber dadurch nicht. In gleicher Weise scheiterten Versuche, durch vorheriges Einfrieren des Wassers eine andere Verteilung der Eis- und Wasserpolymere und dadurch eventuell eine andere Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu erreichen. Wieder fanden wir dasselbe Ergebnis. Wie Wills und Boeker mit Heliumgas zu arbeiten, schien uns nicht erforderlich, da hier gerade ein positiver Temperaturkoeffizient gefunden wurde. Die Meßreihe 9 unternahmen wir von folgendem Gesichtspunkt aus: Es zeigte sich verschiedentlich, daß, wenn wir Wasser von höheren Temperaturen wieder zurück zu niederen untersuchten, die den letzteren Messungen entsprechenden Punkte unterhalb der eingezeichneten Geraden lagen. Wir glaubten an eine Kondensation des Wassers am oberen Teil des Gläschens, das dort kapillar verengt war und ein Zurückfallen der Wassertröpfchen verhinderte. Wir untersuchten deshalb ein Gläschen mit Wasser in umgekehrter Aufhängung, mit der kapillaren Verengung nach unten, fanden aber genau denselben Temperaturverlauf. Höchstens war die Streuung geringer, und auch die Verteilung der Meßpunkte zur Geraden war gleichmäßig.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Wasser scheint geradlinig zu sein, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Johner und Marke. Der ermittelte Temperaturkoeffizient $\alpha = +1{,}15 \cdot 10^{-4}$ stimmt am besten zu dem von Marke: $\alpha = +1{,}17 \cdot 10^{-4}$. Die Kurve des Temperaturverlaufs würde mitten zwischen die Kurve Johners und die Kurven von Piccard und von Auer fallen. Um die Größe der Streuung des ermittelten Temperaturkoeffizienten zu veranschaulichen, sind in Fig. 1 noch zwei andere Gerade, eine mit $\alpha = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$, die andere mit $\alpha = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ eingezeichnet.

Was nun die Ergebnisse Wills und Boekers angeht, so wollen wir darauf hinweisen, daß sie möglicherweise einen anderen Grund haben können. Die Autoren verwenden zur Eichung ihrer Apparatur zwei Lösungsreihen stark verdünnter wässeriger $NiCl_2$-Lösungen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Lösungen Wills und Boekers analoge Verschieden-

heiten zeigen, wie sie der eine von uns[1]) an $NiCl_2$-Lösungen fand[2]). Zur Klärung dieser Frage wurde versucht, die früher von Fahlenbrach konzentrationsabhängig gefundenen $NiCl_2$-Lösungen (vgl. a. a. O. Fig. 7) im Sinne der Resultate Wills und Boekers umzudeuten; d. h. die Konzentrationsabhängigkeit nicht dem gelösten Salz, sondern dem Lösungsmittel zuzuschieben. Der Magnetismus von $NiCl_2$ wurde konzentrationsunabhängig angenommen; die dann vorhandene Änderung des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität des Wassers hat folgendes Aussehen (vgl. Fig. 2). Damit wäre qualitativ das Resultat Wills und Boekers wiedergefunden. Der Schluß liegt danach nahe, das Ergebnis Wills und Boekers mit

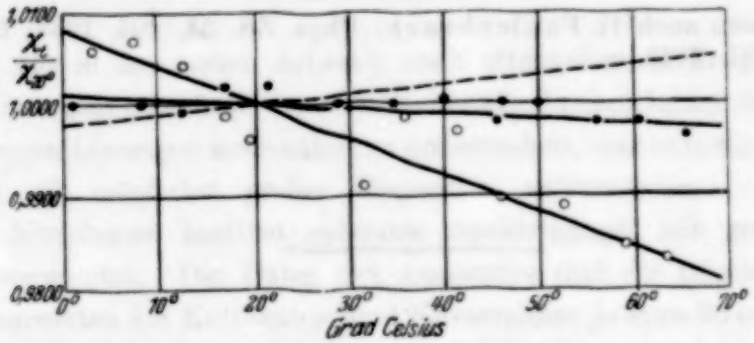


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Wasser bei Annahme von Konzentrationsunabhängigkeit.

—— Temperaturabhängigkeit von Marke, verwendet bei der Urlösung.
o Lösung der Konzentration $p' = 1{,}073$.
• " " " $p' = 0{,}4291$.

den Fahlenbrachschen $NiCl_2$-Untersuchungen auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Wenn man dieses tut, so ist es außerordentlich unwahrscheinlich, die Ursache der Effekte in einer Veränderlichkeit der Suszeptibilität des Wassers zu suchen. Denn, abgesehen von der stärksten Stütze gegen diese Auffassung, den oben mitgeteilten Ergebnissen über den Temperaturverlauf der Suszeptibilität des Wassers und seiner Unveränderlichkeit, ist auch eine Deutung der Konzentrationsabhängigkeit an Cr^{+++}[3]) in gleicher Weise nicht möglich. Für die Auffassung Fahlenbrachs spricht

[1]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265ff., 1932; ebenda **14**, 521, 1932, im folgenden a. a. O.

[2]) Zwar teilte uns Herr Prof. Wills freundlicherweise mit, daß seine Urlösung im Vergleich zu der von Fahlenbrach konzentriert und auch bei der Herstellung der Verdünnungen einige Monate alt war. Vielleicht könnten aber andere Ursachen als die von Fahlenbrach ermittelten eine Verschiedenheit bedingen.

[3]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **14**, 524, 1932.

ferner seine, wenn auch noch grobe Deutung auf theoretischer Grundlage[1]). Die Ergebnisse A. P. Wills und G. F. Boekers könnten eine Bestätigung der von Fahlenbrach mitgeteilten verschiedenen Zustände des $NiCl_2$ sein; sie scheinen jedoch nicht eine Änderung des Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität des Wassers darzustellen.

Zu danken hat der eine von uns (Fahlenbrach) der „Junta de relaciones culturales" für die Verleihung eines Forschungsstipendiums, das die vorstehenden Untersuchungen möglich gemacht hat.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.

[1]) Vgl. dazu auch H. Fahlenbrach, Phys. ZS. **34**, 204, 1933; E. Vogt, ebenda **34**, 207, 1933.

Zum Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen.

Von **Peter Grassmann** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1933.)

Die Ramanspektren einiger Nitratlösungen werden mit großer Dispersion (7 bis 9 Å/mm) aufgenommen und die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie bei 1048 cm^{-1} gemessen. Einige weitere Salzlösungen werden untersucht, um festzustellen, ob auch bei ihnen die bei Ca und Cd gefundene Aufspaltung der Linie bei 720 vorhanden ist.

Um die in der ersten Arbeit[1]) noch offengelassene Frage nach einer feineren Struktur innerhalb der verhältnismäßig breiten Linien des Nitrations in wässerigen Lösungen noch näher zu untersuchen, war es nötig, die Ramanspektren mit möglichst großer Dispersion aufzunehmen. Dazu wurde ein im Münchener Institut gebauter Spektrograph mit geradsichtigem Prisma verwendet. Die Daten des Apparates sind die folgenden:

Brennweiten der Kollimator- und Kameralinse je etwa 96 cm. Nutzbare Prismenöffnung 5 cm hoch und 3,5 cm breit. Daraus folgt als Öffnungsverhältnis umgerechnet auf eine kreisförmige Blende 1 : 20,6. Dispersion bei $\lambda = 4560$ Å 9,8 Å/mm oder 47,5 cm^{-1}/mm, bei $\lambda = 4220$ Å 6,75 Å/mm oder 37,5 cm^{-1}/mm. Da das Prisma bei 4220 Å bereits stark absorbierte und wohl auch aus diesem Grunde die Linien in dieser Spektralgegend stark unsymmetrisch verbreitert wurden[2]), wurde meist nur die von Hg 4358 angeregte Linie vermessen. Die Spaltweite betrug meist 30 μ.

Zur Aufnahme der Nitratlösung diente wieder ein Rohr, wie es in der ersten Arbeit bereits beschrieben wurde. Um jedoch die Apparatur für den Dauerbetrieb geeigneter zu machen, wurde darüber ein doppelwandiges, innen mit Wasser gekühltes Glasrohr geschoben. Um den Eintritt von Streustrahlung aus dem Kühlwasser zu verhindern und um die Intensität der Streustrahlung der Nitratlösung durch Totalreflektion an den Wänden zu vergrößern, war zwischen Kühler und innerem Rohr ein schmaler Luftspalt. Trotz des kleinen Öffnungsverhältnisses des Spektrographen war es so möglich, die Linie bei 1048 einer 8 n-Nitratlösung bei einer Spaltweite von 30 μ auf einer Perutz-Perortoplatte in wenigen Stunden gut geschwärzt zu erhalten.

---

[1]) P. Grassmann, ZS. f. Phys. **77**, 616, 1932.

[2]) K. Wurm, ZS. f. Astrophys. **2**, 133, 1931.

Aufgenommen wurden die Ramanspektren von konzentrierter (65%iger) Salpetersäure und von 8 n Lösungen von Silber-, Lithium- und Calciumnitrat. Der Verlauf der Schwärzung innerhalb der Linie wurde mit einem Hartmannschen Photometer ausgemessen. Dies ist sinnvoll, da die Breite der Linie nur zum allerkleinsten Teil durch den Spektrographen selbst hervorgerufen ist, denn die Ausmessung einer in der gleichen Spektralgegend gelegenen Argonlinie ergab eine Halbwertsbreite von 3 cm^{-1}. Drei der erhaltenen Schwärzungskurven sind in Fig. 1 dargestellt.

Eine feinere Struktur der Linie ist nirgends deutlich zu erkennen. Auffallend ist die große Breite bei konzentrierter Salpetersäure. Bei Lithiumnitrat ist eben eine kleine Unsymmetrie zu bemerken: Die Intensität fällt nach der Seite der kürzeren Wellenlängen rascher ab. Bei Calciumnitrat war wieder die Linie bei 720 cm^{-1} in zwei Komponenten aufgespalten, sonst aber keine feinere Struktur zu erkennen.

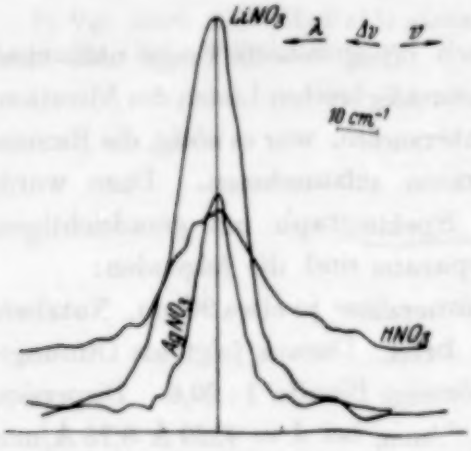


Fig. 1.
Photometerkurven der Ramanlinien bei 1048 cm^{-1}, erregt durch Hg 4358 von konzentrierter Salpetersäure und 8 normalen Lithium- und Silbernitratlösungen. Die Kurven wurden so aufeinandergelegt, daß ihre Mittellinien sich deckten.

Weiterhin wurden noch einige Salzlösungen mit dem schon früher verwendeten Dreiprismenspektrographen von Steinheil (Dispersion bei $\lambda = 4570$ Å 16,4 Å/mm) aufgenommen, um zu sehen, ob auch bei anderen Salzen außer Calcium- und Cadmiumnitrat eine Doppellinie bei 720 cm^{-1} vorhanden sei. Strontium zeigte eine sehr breite Linie, die möglicherweise aus zwei Komponenten bestehen mochte. Zink ergab eine zwar schon wesentlich schmälere Linie wie Strontium, jedoch ist auch sie bei weitem nicht so scharf wie die entsprechende Linie von Ammonium- oder Silbernitrat.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Sommer und Herbst 1932 im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach möchte ich für die Überlassung der Apparate und für zahlreiche Ratschläge auch an dieser Stelle danken.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Breite der Ramanlinie des Benzols bei 992 cm^{-1}.

Von **Peter Grassmann** in München.

(Eingegangen am 30. März 1933.)

Bei einer Aufnahme des Ramanspektrums des Benzols mit der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Apparatur fiel die große Schärfe der Linie bei 992 cm^{-1} auf. Die Photometrierung ergab eine Halbwertsbreite von etwa 3,6 cm^{-1}. Da durch den Spektrographen selbst und durch kleine Temperaturschwankungen während der Aufnahme schon eine Halbwertsbreite dieser Größe hervorgebracht sein kann, so ergibt sich, daß trotz der großen verwendeten Dispersion von 9 Å/mm noch kein sicherer Wert für die wirkliche Linienbreite zu erhalten ist. Jedenfalls ist diese jedoch kleiner als 3 cm^{-1}. Dies steht in Widerspruch mit den Ergebnissen von Carrelli und Went[1]), die für diese Linie eine Halbwertsbreite von 16 cm^{-1} angeben. Daß diese Halbwertsbreite sicherlich zu groß ist, ergibt sich schon daraus, daß der sehr schwache Trabant dieser Linie, der einen Abstand von etwa 8 cm^{-1} hat[2]), deutlich von dieser getrennt erscheint und auch in Photometerkurven bei entsprechend belichteten Platten sich deutlich von der Hauptlinie abhebt. Ferner gelang es Langseth[3]) unter Anwendung großer Dispersion Ramanlinien mit einem Abstand von nur 2 bis 3 cm^{-1} zu trennen. Solange also nicht Aufnahmen mit noch wesentlich größerer Dispersion zur Verfügung stehen, ist wohl noch nichts Sicheres über die wirkliche Breite der schärfsten Ramanlinien auszusagen, und es dürfte mindestens in diesem Falle durchaus berechtigt sein, von Raman*linien* statt von Ramanbanden zu sprechen.

München, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **76**, 236, 1932.

[2]) Über die Deutung dieses Trabanten durch die Isotopie von Kohlenstoff siehe W. Gerlach, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1932, 1. Heft, S. 39.

[3]) A. Langseth, ZS. f. Phys. **72**, 350, 1931. Langseth untersuchte CCl_4, $SnCl_4$, CBr_4, $POCl_3$ und SO_2Cl_2, nicht jedoch C_6H_6.

Intensitätsveränderungen in einigen Fluoreszenzserien von Natrium.

Von **Weldon G. Brown** [1]), zur Zeit in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1933.)

Es wird ein Vergleich zwischen den Intensitäten in den durch die Cd-Linien, λ 4800 und λ 5086, hervorgerufenen Fluoreszenzserien des Na_2 und den nach der wellenmechanischen Quantentheorie berechneten Intensitäten durchgeführt. Die theoretischen Intensitäten werden mit Hilfe der Formel von Hutchisson für den harmonischen Oszillator berechnet; um die anharmonische Natur der Schwingungen teilweise zu berücksichtigen, werden die wahren Konstanten für jedes Schwingungsniveau in die Formel eingesetzt. Die Übereinstimmung ist qualitativ gut, und so wird die Vermutung von Condon über die Ursache der Intensitätsschwankungen in solchen Serien bestätigt.

Einleitung. Die unregelmäßigen Intensitätsveränderungen in der durch die grüne Hg-Linie erregten Fluoreszenzserie des Jods ist ein bekanntes Beispiel eines in fast allen solchen Serien auftretenden Phänomens. So bieten die Untersuchungen von Wood[2]) über die von verschiedenen monochromatischen Lichtquellen erregten Natriumserien viele weitere Beispiele. Die ursprüngliche Fassung der Franckschen Intensitätstheorie[3]) vermochte diese Schwankungen noch nicht zu deuten; dagegen wurde durch die von Condon[4]) angegebene quantenmechanische Darstellung des Franckschen Prinzips die Möglichkeit einer genauen Berechnung eröffnet. Eine quantitative Untersuchung ist jedoch bis jetzt noch nicht durchgeführt worden.

Zu diesem Zwecke ist die erwähnte Jodserie aus praktischen Gründen nicht geeignet. Besser wählt man eine der Natriumserien, in denen die Quantenzahlen nicht so hoch und die Intensitätsschwankungen ebenso stark sind. In der vorliegenden Arbeit wird die Theorie zur Berechnung einiger Natriumresonanzserien, nämlich der durch die grünen und blauen Cd-Linien erregten Serien, verwandt.

Berechnung der Intensitäten. Nach der Theorie von Condon ist die Wahrscheinlichkeit eines Schwingungsübergangs proportional dem Integral des Produktes der zu den oberen und unteren Schwingungsniveaus gehörenden Eigenfunktionen. Im allgemeinen besitzen diese Eigenfunktionen

---

[1]) International Research Fellow.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **12**, 499, 1906.
[3]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, Teil 3, 1925.
[4]) E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

eine Reihe von Knoten und Bäuchen, und die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Übergangs hängt sehr von der relativen Lage der Knoten und Bäuche in den beiden Funktionen ab. Die Intensitätsschwankungen erscheinen als eine Folge dieser Beziehungen.

Um die Intensitäten zu berechnen, muß man passende Eigenfunktionen zur Darstellung der Kernbewegung finden, und zwar ist dieses das Hauptproblem. Es ist mit der Wahl der Potentialenergiefunktionen verbunden und wahrscheinlich wird keine einzelne Funktion für alle Fälle passen. Die bekannte Funktion von Morse ist eine der besten, vorausgesetzt, daß bestimmte Bedingungen erfüllt sind; aber der entsprechende Intensitätsausdruck hat sich noch nicht integrieren lassen. Davidson[1]) hat verschiedene andere Funktionen diskutiert, doch besteht gegen diese derselbe Einwand. Allerdings könnte man die Intensitäten durch graphische Methoden erhalten, eine für hohe Quantenzahlen sehr mühselige Aufgabe.

Der Fall des einfachen harmonischen Oszillators ist von Hutchisson[2]) durchgerechnet worden; er erhält für den Intensitätsausdruck eine einfache algebraische Gleichung. Später[3]) hat er die anharmonische Natur der Schwingungen durch Anwendung der Störungstheorie in Betracht gezogen. Natürlich aber fehlt diesen Ergebnissen die ursprüngliche Einfachheit; noch dazu wird die Anwendbarkeit nur wenig verbessert. Nach Dunham[4]) läßt sich eine andere Korrektion in die Gleichung des linearen Oszillators einführen, indem für jedes Schwingungsniveau ein verschiedener harmonischer Oszillator eingesetzt wird. Also ersetzt man ω_e, die Schwingungsfrequenz für unendlich kleine Amplitude, durch ω_v, die wirkliche Schwingungsfrequenz bei der Quantenzahl v, in dem ursprünglichen Ausdruck von Hutchisson, und gleichfalls r_e den Kernabstand im schwingungslosen Zustand durch r_v. r_v ist aus der Feinstrukturkonstante B_v für die Schwingungsquantenzahl v zu berechnen. Noch besser verwendet man statt ω_e oder ω_v eine angenommene Schwingungsfrequenz, ω_v^*, die durch $G_v = (v + \frac{1}{2})\,\omega_v^*$ bestimmt wird, wo G_v die wirklich gesamte Schwingungsenergie bei der Quantenzahl v bedeutet. Die Amplitude eines linearen Oszillators mit dieser Frequenz stellt gewöhnlich eine bessere Approximation an die eines wirklichen Moleküls dar. Doch können die Eigenfunktionen noch nicht genau richtig sein und bei hohen Quantenzahlen müssen die Ergebnisse falsch werden. Trotzdem kann man vermuten, daß dieses Ver-

[1]) P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 459, 1932.
[2]) E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410, 1930.
[3]) E. Hutchisson, ebenda **31**, 45, 1931.
[4]) J. L. Dunham, ebenda **36**, 1556, 1930.

fahren brauchbar ist; wie weit, ist durch den Versuch zu zeigen. Für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Resonanzserien liefert die Methode befriedigende Ergebnisse bis zu den höchsten beobachteten Übergängen.

Der Intensitätsausdruck von Hutchisson lautet:

$$I = \nu^4 C \frac{v'!\,v''!}{2^{v'+v''}} \Big| \sum_{l=0} \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_{2l}\, b_{2i}\, c_{2j}\, d_{v'-2i-l}\, e_{v''-2j-l} \Big|^2 .$$

wo

$$C = \frac{2}{1+\alpha^2} e^{-\delta^2/1+\alpha^2}, \qquad d_{v'-2i-l} = \frac{1}{(v'-2i-l)!}\left(\frac{-2\alpha\delta}{1+\alpha^2}\right)^{v'-2i-l},$$

$$a_{2l} = \frac{1}{l!}\left(\frac{4\alpha}{1+\alpha^2}\right)^l, \qquad e_{v''-2j-l} = \frac{1}{(v''-2j-l)!}\left(\frac{2\delta}{1+\alpha^2}\right)^{v''-2j-l},$$

$$b_{2i} = \frac{1}{i!}\left(\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2}\right)^i, \qquad \alpha = \left(\frac{\omega_v^{*\prime\prime}}{\omega_v^{*\prime}}\right)^{1/2},$$

$$c_{2j} = \frac{1}{j!}\left(\frac{-1\,(1-\alpha^2)}{1+\alpha^2}\right)^j, \qquad \delta = 0{,}1720\,(r'-r'')\,(\omega_v^{*\prime\prime}\,\mu)^{1/2}.$$

Die Summation über l ist zu erstrecken bis zu der niedrigeren Quantenzahl, v' oder v''; über i bis zu $(v'-l)/2$ oder $(v'-l-1)/2$; über j bis zu $(v''-l)/2$ oder $(v''-l-1)/2$.

Hier haben wir ω_v^* statt ω_e geschrieben. Für r' und r'' sind die aus B_v' und B_v'' berechneten Werte zu verwenden. μ bedeutet die reduzierte Masse des Moleküls. In dem Ausdruck für δ sind r' und r'' in Ångström, ω in cm^{-1} auszudrücken.

Die Schwingungskonstanten des blau-grünen Absorptionssystems des Natriums, zu dem die erwähnten durch die Cd-Linien hervorgerufenen Fluoreszenzserien gehören, lassen sich durch die folgende Formel nach Loomis und Nusbaum[1]) darstellen:

$$\nu = 20320{,}8 + 123{,}789\,(v'+\tfrac{1}{2}) - 0{,}6303\,(v'+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}000936\,(v'+\tfrac{1}{2})^3 - 159{,}23\,(v''+\tfrac{1}{2}) + 0{,}726\,(v''+\tfrac{1}{2})^2 + 0{,}0027\,(v''+\tfrac{1}{2})^3.$$

Daraus folgt:

$$\omega_v^{*\prime\prime} = 159{,}23 - 0{,}726\,(v''+\tfrac{1}{2}) - 0{,}0027\,(v''+\tfrac{1}{2})^2,$$

$$\omega_v^{*\prime} = 123{,}79 - 0{,}630\,(v'+\tfrac{1}{2}) - 0{,}00094\,(v'+\tfrac{1}{2})^2.$$

Um die Werte des Kernabstandes r zu berechnen, brauchen wir Formeln für B_v als Funktion von v. Nach der Analyse der Absorptionsbanden von

---

[1]) F. W. Loomis u. R. E. Nusbaum, Phys. Rev. **40**, 384, 1932.

Loomis und Wood[1]) und der Analyse der gelbroten Fluoreszenzemissionsbanden von Uchida[2]) lauten diese Formeln wie folgt:

$$B'_v = 0{,}12541 - 0{,}00094\, v',$$
$$B''_v = 0{,}15432 - 0{,}00085\, v'' - 0{,}000025\, v''.$$

Die von den Cd-Linien λ 4800 und λ 5086 erregten Serien haben ein bzw. vier antistokessche Glieder, und so haben Pringsheim, Jablonski und Rompe[3]) die Serien, als durch Absorption der einzelnen Linien der 6,1- bzw. 4,0-Banden hervorgerufen, identifiziert. Dabei muß die die Cd λ 5086 absorbierende Linie eine R-Linie sein, weil die erregende Linie das kurzwellige Glied eines Dubletts in der Resonanzserie ist, und die λ 4800 absorbierende Linie muß eine Q-Linie sein, weil die Serie aus Einzellinien besteht. Außerdem wird die Singulettserie von einer sehr schwachen überlagernden Dublettserie mit zwei antistokesschen Gliedern begleitet. Die kurzwelligen Linien jedes Dubletts koinzidieren mit den Linien der Singulettserie. Wahrscheinlich wird diese Dublettserie durch Absorption der Cd-Linie λ 4800 von einer R-Linie der 8,2-Bande angeregt.

Wenn man jetzt die Intensitäten der Linien mit $v' = 6$ und $v'' = 0, 1, 2, \ldots$ nach der oben angegebenen Formel berechnet, so erhält man Werte, die keineswegs mit den Beobachtungen übereinstimmen. Der Fehler liegt aber in der Identifizierung der Serie, da die Berechnungen für eine Serie mit $v' = 5$ ganz gut die beobachteten Linien voraussagen. Dabei muß man annehmen, daß die Erregung durch Absorption einer Q-Linie der 5,0-Bande erfolgt und so kann diese Serie keine antistokesschen Glieder besitzen. Zur Erklärung der beobachteten antistokesschen Linien ist es nötig, anzunehmen, daß die Serie $v' = 6$ auch vorhanden, aber relativ schwach ist. Natürlich werden aber die beiden Serien bei kleiner Dispersion nicht aufgelöst. Die berechneten Intensitäten werden in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6	11,1	26,5	2,25	2,95	0,98	1,59	0,87	0,40						
5	19,0	20,9	1,30	13,2	1,45	4,26	7,04	0,47	7,06	4,42	0,03	4,89	8,97	6,26
0	0,88	2,22	2,80	2,31	1,37	0,62	0,21	0,06	0,01					

[1]) F. W. Loomis u. R. W. Wood, Phys. Rev. **32**, 223, 1928.
[2]) Y. Uchida, Jap. Journal of Phys. **8**, 49, 1932.
[3]) P. Pringsheim, A. Jablonski, R. Rompe, ZS. f. Phys. **77**, 32, 1932.

Vergleich mit dem Experiment. Das Fluoreszenzspektrum wurde in einer natriumfesten, aus Spezialglas geblasenen Kugel, die eine kleine Menge reines Natrium enthielt, durch das Licht einer Osram-Cadmium-kleinlampe hervorgerufen. Die Kugel wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt; bei 250° ist die Fluoreszenz eben sichtbar und wird mit zunehmender Temperatur stärker. Für die Aufnahmen war die Ofentemperatur 310°. Zur Photographie des Resonanzlichtes diente ein kleiner Spektrograph, auf dessen Spalt es durch ein Stufenfilter von Zeiss hindurch nach der Methode von van Cittert[1]) abgebildet wurde. Die Aufnahmen, auf Agfa-Isochrom-Platten, dauerten etwa 24 Stunden. Auf jeder Platte wurde

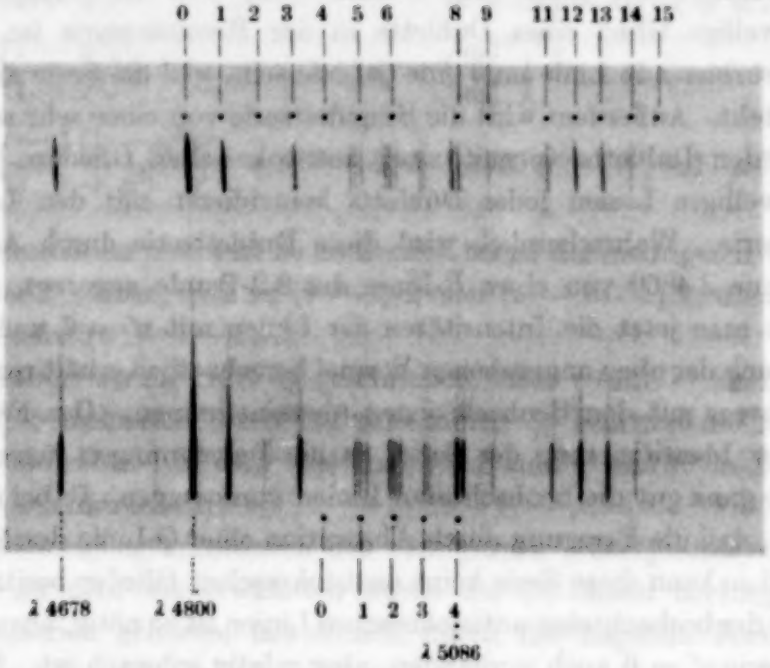


Fig. 1.

auch das kontinuierliche Licht einer Wolframlampe photographiert, um Schwärzungskurven für Licht verschiedener Wellenlängen zu erhalten. Fig. 1 gibt die Reproduktion einer Aufnahme.

Die Intensität der Fluoreszenzlinien läßt sich mit Hilfe der Schwärzungskurven mit der Intensität derselben Wellenlängen im kontinuierlichen Spektrum vergleichen. Die Durchlässigkeit an der Stelle maximaler Schwärzung wurde für jede Linie mit einem lichtelektrischen Photometer bestimmt. Um die Intensitäten zu vergleichen, muß man mehrere Umstände berücksichtigen: a) die spektrale Intensitätsverteilung der Hilfslampe, b) die

[1]) Hinsichtlich der Methode siehe S. 83: Objektive Spektralphotometrie, von Ornstein, Moll und Burger, 1932.

ungleichmäßige Dispersion des Spektrographen, und c) die selektive Lichtabsorption durch die das Natrium enthaltende Glaskugel. In dem in Betracht kommenden Wellenlängenbereich ist die Intensitätsverteilung der Lampe in genügender Annäherung durch Einsetzung einer angenommenen Farbtemperatur in die Wiensche Formel zu berechnen. Die Färbung der Glaskugel durch den heißen Natriumdampf ergibt eine höhere Durchlässigkeit für längere Wellenlängen; diese Wirkung wurde durch Messungen des Absorptionskoeffizienten des Glases für verschiedene Wellenlängen berücksichtigt.

Weiter sind Korrektionen für Zerstreuung des Primärlichts an den Kugelwänden und für übereinanderfallende Linien verschiedener Serien einzuführen. Jede der drei starken Linien des Primärlichts, λ 4678, 4800 und 5086, erregt eine Fluoreszenzserie, aber die durch die Linie λ 4678 erregte Serie ist so schwach, daß das Auftreten dieser Linie auf der Platte praktisch nur durch zerstreutes Licht verursacht sein muß; wenn man also das Intensitätsverhältnis der Linien im Primärlicht festgestellt hat, kann man die Korrektion für Zerstreuung mittels der Intensität der Linie λ 4678 schätzen. Wie schon erwähnt, besteht das durch die Linie λ 4800 erregte Spektrum aus drei übereinandergelagerten Serien, mit den oberen Quantenzahlen 5, 6 und 8. Die Serie mit $v' = 5$ ist bei weitem die stärkste und für unseren Zweck die wichtigste; um die beiden anderen Serien zu berücksichtigen, sind kleine Korrektionen einzuführen. Glücklicherweise ist die Serie mit $v' = 8$ eine Dublettserie, deren eines Glied nicht mit den Linien der Serie $v' = 5$ koinzidiert, so ist ein Glied jeder Dublette für sich meßbar. In der Serie $v' = 6$ ist die erste Linie, eine antistokessche Linie, meßbar; darauf sind die Intensitäten für die anderen Linien aus der theoretischen Berechnung zu bestimmen. Noch ist eine Korrektion nötig für die Linie 5,8, die durch die benachbarte, durch die Linie λ 5086 erregte Linie 0,4 beeinflußt wird. Diese Linien fallen nicht genau zusammen, und so ist die Korrektion unsicher.

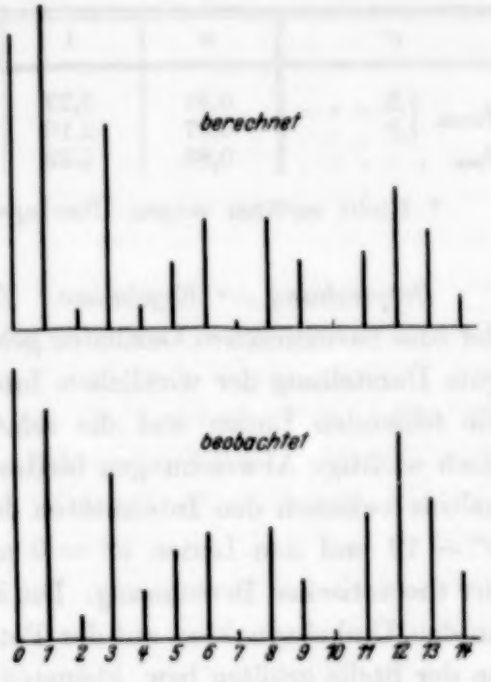


Fig. 2.

In den folgenden Tabellen werden die Durchschnittswerte aus drei Platten, die Korrektionen für Überlagerung und die theoretischen Intensitäten gegeben; die Korrektionen für Zerstreuung werden schon subtrahiert, da sie nicht dieselben für die drei Platten waren. Der Maßstab der experimentellen Werte ist in annähernde Übereinstimmung mit den oben gegebenen berechneten Intensitäten gebracht worden. Für die meisten Linien beträgt die Meßgenauigkeit etwa 15%. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse für die Serie $v' = 5$ wird in Fig. 2 gegeben.

Tabelle 2. Die Serie $v' = 5$.

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$I_{beob.}$	20,6	14,8	2,9	10,6	3,1	3,7	6,8	fehlt	10,0	5,5	fehlt	8.0	13,1	9,0	4,2
Korr.	3,1		1,4						2,8	1,3					
$I_{korr.}$	17,5	14,8	1,5	10,6	3,1	5,7	6,8	—	7,2	4,2	—	8,0	13,1	9,0	4,2
$I_{ber.}$	19,0	20,9	1,30	13,2	1,45	4,26	7,04	0,47	7,06	4,42	0,03	4,89	8,97	6,26	2,07

Tabelle 3. Die Serie $v' = 0$.

v''		0	1	2	3	4	5
$I_{beob.}$	R . . .	0,91	2,27	2,97	2,38	*	0,70
	P . . .	0,87	2,10	2,80	2,10		
$I_{ber.}$		0,88	2,22	2,80	2,31	1,37	0,62

* Nicht meßbar wegen Überlagerung.

Besprechung der Ergebnisse. Es ist klar, daß obwohl die Anpassung der zum harmonischen Oszillator gehörenden Eigenfunktionen eine ziemlich gute Darstellung der wirklichen Intensitäten in dem Sinne ergibt, daß sie die fehlenden Linien und die relativ starken Linien richtig vorhersagt, doch wichtige Abweichungen bleiben. So ist in der Serie $v' = 5$ das Verhältnis zwischen den Intensitäten der Liniengruppe in der Umgebung von $v'' = 12$ und den Linien $v'' = 0$ und 1 in Wirklichkeit größer als nach der theoretischen Berechnung. Die ihnen entsprechenden Übergänge finden an den Umkehrpunkten auf der Potentialkurve des Anfangszustands, d. h. an der Stelle größten bzw. kleinsten Abstands zwischen den Kernen, statt. Bekanntlich verbringen die Kerne mehr Zeit an der Stelle größten Abstands als an der Stelle kleinsten Abstands, und so wird die Übergangswahrscheinlichkeit an dem weiteren Umkehrpunkt erhöht. Dieser Faktor wurde in der theoretischen Behandlung nicht berücksichtigt, und so können die beobachteten Abweichungen zu deuten sein.

In Übereinstimmung mit der Theorie erscheinen keine unregelmäßigen Schwankungen in der Serie $v'' = 0$; die zum Anfangszustand gehörende Eigenfunktion besitzt nur ein einziges Maximum.

Herrn Prof. P. Pringsheim bin ich zu großem Dank für sein freundliches Interesse an der Arbeit und für die Benutzung seines Laboratoriums verpflichtet. Für die Überlassung des Natriumglases und der Cadmiumkleinlampe haben wir der Studiengesellschaft der Osram G. m. b. H. zu danken. Auch möchte ich an dieser Stelle dem „National Research Council" von Amerika für ein Stipendium meinen Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

Einfluß des Gittertypus und der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. II.

Von **J. Veldkamp** in Groningen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1933.)

§ 1. Es werden die Ni- und die Fe-Feinstrukturen mit Hilfe einer kubisch-flächenzentrierten Ni—Fe-Legierung als absorbierender Schicht untersucht. Die Feinstruktur des Eisens ist im Mischkristall ganz anders wie im reinen körperzentrierten Eisen. Sie ist vollkommen identisch mit derjenigen der Ni-Kante, welche im reinen Nickel und im Mischkristall analog ist. § 2. Die Feinstruktur des metallischen Calciums ist analog derjenigen der ebenfalls flächenzentrierten Elemente Ni und Cu. Nur klingt sie weiter entfernt von der Kante schneller ab. Die Lage der Kante relativ zu den typischen Maximis und Minimis der Feinstruktur ist bei Ca (20), Cu (29) und Au (79) verschieden. Beide Eigentümlichkeiten sind aus der Theorie zu verstehen. § 3. Die Ni-Feinstruktur zeigt keine diskontinuierliche Änderung beim Überschreiten des Curiepunktes. Beim Nickeloxyd wird bei Erhitzung bis zu 720° C ein Zusammenrücken der Feinstruktur in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie wahrgenommen. § 4. Auf Grund der identischen Feinstrukturen der Ni- bzw. Co-Kante bei Nickel- und Kobaltfluorid wird geschlossen, daß man die bei den Metallen gezogenen Folgerungen auch auf die nicht-metallischen Verbindungen übertragen kann.

Einleitung. In einer Reihe von Arbeiten[1]) aus dem Groninger Institut sind die Feinstrukturen der Röntgenabsorptionskanten mehrerer Elemente unter verschiedenen Umständen untersucht worden, und es wurde dabei eine weitgehende Bestätigung der Kronigschen[2]) Theorie des Feinstrukturphänomens gefunden. In der letzten Arbeit[3]) konnte aus einem Vergleich der Feinstrukturen einiger kubisch-flächenzentrierten und einiger kubisch-körperzentrierten Gitter, nämlich Cu, Ni, Co, Fe und Cr, geschlossen werden, daß die Struktur bis zu der Kante, mit Ausnahme von einigen sehr geringen individuellen Unterschieden, nur vom Gittertypus bedingt wird. Dies Resultat geht also weiter als die Kronigsche Theorie, die es nur für die weiter von der Kante abliegenden Maxima und Minima fordern kann. In vorliegender Arbeit werden nun einige neue Versuche über dasselbe Thema besprochen.

§ 1. Feinstruktur einer NiFe-*Legierung.* Die oben genannte Folgerung findet eine neue Stütze in der Untersuchung einer Nickeleisenlegierung

---

[1]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931; D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **70**, 306, 1931; G. A. Lindsay, ebenda **71**, 735, 1931; D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **74**, 191, 1932; J. Veldkamp, ebenda **77**, 250, 1932.

[2]) R. de L. Kronig, ebenda **70**, 317, 1931; **75**. 191, 1932.

[3]) J. Veldkamp, ebenda **77**, 250, 1932.

(52% Eisen), welche nach einer Debye-Scherrer-Aufnahme vom kubisch-flächenzentrierten Typus war[1]). In dieser Legierung sind also in beliebigen Punkten Ni-Atome im Nickelgitter durch Fe-Atome substituiert. Das Gitter hat hierbei die flächenzentrierte Struktur behalten, nur ist es wegen der größeren Fe-Atome etwas ausgedehnt. Nach einer Angabe Osawas[2]) hat bei einem solchen Mischverhältnis die Würfelkante den Wert $a = 3{,}59$ Å (für reines Ni ist $a = 3{,}52$ Å). Also hat sich die Gitterkonstante um 2%

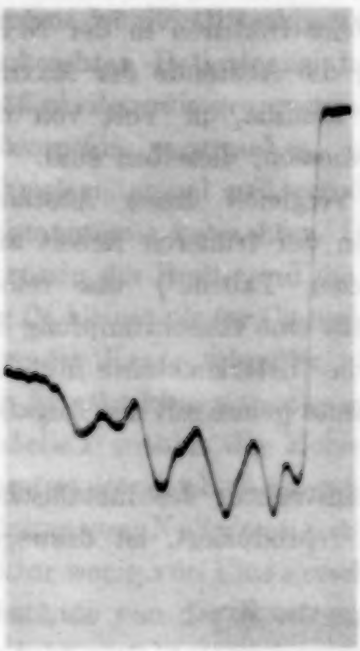


Fig. 1. Ni-Kante, aufgenommen mit einer Ni—Fe-Folie, Dicke 12,5 μ.

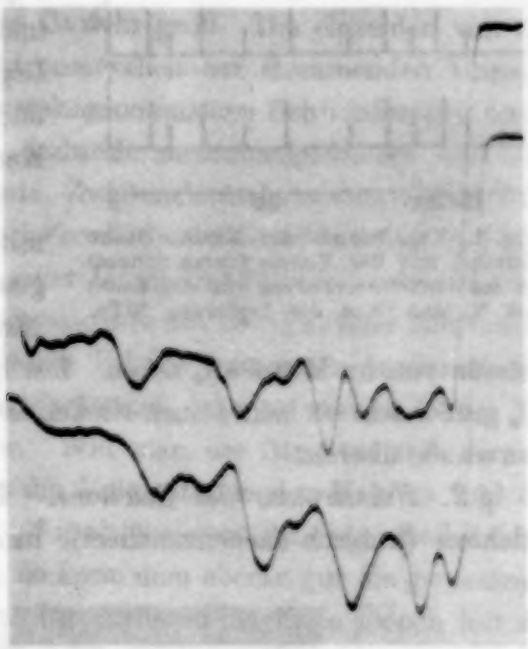


Fig. 2. Fe-Kante (untere Kurve), mit derselben Ni—Fe-Folie wie bei Fig. 1 aufgenommen. Fe-Kante (obere Kurve), aufgenommen mit reinem Eisen.

verlängert. Elektronen, welche aus einem Ni- oder Fe-Atom geworfen werden, laufen im selben Potentialfeld. Die Absorptionskanten von Fe und Ni würden also nach der Theorie dieselbe Feinstruktur aufweisen müssen, wenn man sie auf dieselbe Voltskale bezieht. In der Tat tritt dies in den Fig. 1 und Fig. 2 (untere Kurve), schön zutage, wo die mit derselben Folie aufgenommenen Nickel- und Eisenfeinstrukturen reproduziert sind. In diesen, wie in allen anderen Figuren, gehen die zunehmenden Wellenlängen nach rechts. Die Strukturen sind, wie man sieht, ganz analog. Wegen der verschiedenen Wellenlänge der Absorptionskanten (bei Eisen

[1]) Das Präparat wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Dr. W. Burgers in Eindhoven überlassen.

[2]) A. Osawa, ZS. f. Kristallogr., Strukturbericht 1913—1928, S. 523.

$\lambda = 1738$ X-E., bei Nickel $\lambda = 1489$ X-E.) ist die Voltdispersion bei der Fe-Kante 1,36mal so groß wie bei der Ni-Kante, so daß die Feinstruktur bei Fe relativ zu derjenigen bei Ni im selben Verhältnis ausgedehnt ist. Die Ni-Struktur sieht natürlich aus wie beim reinen Nickel (Fig. 6), nur sind wegen der Dilatation des Gitters die Maxima und Minima ein wenig zusammengerückt. Die Fe-Struktur hingegen hat sich völlig geändert, wie ein Vergleich der oberen und unteren Kurven der Fig. 2 zeigt. Die Fig. 3 läßt noch sehen, daß bei den Ni- und Fe-Feinstrukturen in der NiFe-Legierung die Abstände der Maxima und der Minima, in Volt von der Kante gemessen, dieselben sind.

Fig. 3. Voltabstände der Maxima (lange Striche) und der Minima (kurze Striche) in den Photometerkurven von der Kante bei Ni und Fe in der Legierung NiFe.

Ein Vergleich dieser Abstände mit der in der früheren Arbeit aufgenommenen Tabelle[1]) des reinen Nickels läßt eine Einschrumpfung der ersteren von im Mittel 4% sehen. Das heißt, die Gitterkonstante muß um 2% größer sein als beim reinen Nickel. Dies stimmt genau mit den Angaben Osawas[2]) überein.

§ 2. Feinstruktur des Calciums. Die Feinstruktur des metallischen Calciums (kubisch-flächenzentriert), in Fig. 4 reproduziert, ist deswegen

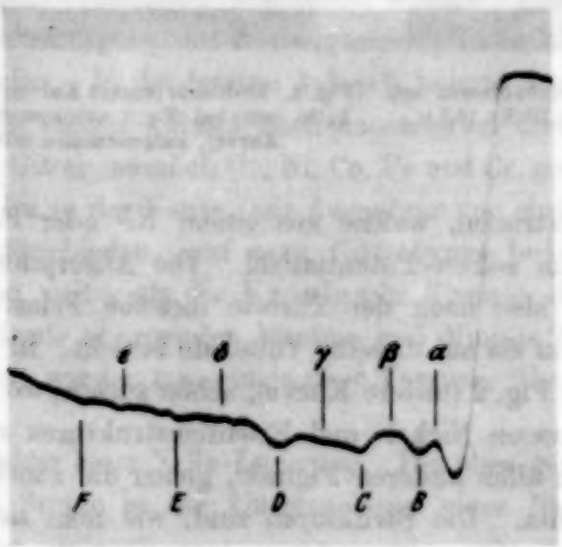


Fig. 4. Feinstruktur des metallischen Calciums, Foliendicke 20 μ.

[1]) J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **77**, 250, 1932, Tabelle 2.
[2]) A. Osawa, l. c.

so interessant, weil Ca (20) weit von den bisher untersuchten flächenzentrierten Metallen Cu (29) und Ni (28) entfernt liegt. Eine experimentelle Schwierigkeit entsteht dadurch, daß das Metall so stark oxydierbar ist. Die Folie wurde deshalb in geschmolzenem Paraffin gebadet, nachdem sie gewalzt und ihre Dicke gemessen worden war. Trocken aufbewahrt kann man solche Folien dauernd gut erhalten.

Was zuerst auffällt ist, daß die Feinstruktur bei Calcium viel schneller abklingt als bei Kupfer. Dies kann zwei Ursachen zugeschrieben werden. Erstens ist die Gitterkonstante des Ca sehr groß. Die einzelnen von den senkrechten Reflexionen der Elektronenwellen her stammenden Unregelmäßigkeiten, die gruppenweise die wahrgenommenen Schwankungen in der Absorption verursachen, werden dadurch zusammengedrängt und verschmelzen, zumal weit von der Kante. Zweitens müssen wir den Einfluß der Atomnummer betrachten. Die Fourierkoeffizienten des Potentials, die nach Kronig die Breite und die Höhe einer Unregelmäßigkeit bestimmen, sind für Ca kleiner als für Cu und nehmen überdies mit zunehmender Entfernung von der Kante schneller ab[1]). Beide Effekte zusammen bewirken, daß die Feinstruktur nur schwer als kupferähnlich erkannt werden kann. Die Tabelle 1 enthält die Meßresultate. Will man die Struktur mit der des Kupfers vergleichen, so muß man die Voltabstände der Maxima und der Minima vom *Nullniveau* mit $(a_{Ca}/a_{Cu})^2$ multiplizieren. Ist dieser Reduktionsfaktor wenig von Eins verschieden, so kann man ebenso gut die gemessenen Abstände von der *Kante* nehmen. Im vorliegenden Falle jedoch hat der Reduktionsfaktor den großen Wert 2,37, denn die Würfelkanten des Ca ($a = 5{,}56$ Å) und des Cu ($a = 3{,}61$ Å) sind sehr verschieden. Es soll also bei den von der Kante gemessenen Abständen der Abstand der Kante vom Nullniveau addiert werden. Dieser Abstand kann nach Kronig wie folgt aus experimentellen Größen bestimmt werden: Erstens ist der Abstand des Nullniveaus im Kristall vom Potential im Außenraum aus

Tabelle 1.

Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Calcium.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
α	11,5	16	D	49,2	67
B	15,0	20	δ	60,0	80
β	22,4	31	E	73,5	100
C	29,3	40	ε	85,0	115
γ	39,0	53	F	96,5	132

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

Messungen über Elektronenreflexion zu ermitteln[1]). Zweitens kennt man aus dem photoelektrischen Effekt die Energie, die nötig ist, um die energiereichsten Elektronen, die die höchste besetzte Energiezone im Kristall erfüllen, aus dem Kristall zu entfernen. Der Unterschied beider Größen ist der Energieabstand vom Nullniveau zur Kante. Für Calcium ist die erste Größe leider nicht bekannt. Der Unterschied beider Größen wird aber von der Größenordnung 10 Volt sein. Die Fig. 5 zeigt, daß nach Addition von 10 Volt und Reduktion auf Cu eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen beiden Strukturen entsteht. Auch die Feinstruktur der Au-L_{III} Kante[2]) ist, auf Cu reduziert, in die Figur eingezeichnet worden. Das Nullniveau (gestrichelte Linie) ist in der Fig. 5 auf 11 Volt von der CuK-Kante angebracht worden. Man kann leider aus dieser Figur keine genauen quantitativen Aussagen über den Abstand der Kanten vom Nullniveau bei Ca und Au machen, denn gerade die Lage der Kante ist in der Photometerkurve wegen des nicht-linearen Verlaufs der Schwärzungskurve in diesem Gebiet wenig genau anzugeben. Zumal macht sich diese Ungenauigkeit bei der Au-L_{III}-Kante, wegen der kleinen Dispersion in diesem Wellenlängengebiet, geltend. Die verschiedenen Lagen der Kanten kann man nach Kronig qualitativ erwarten. Jedes Elektron in einer Gitterzelle besetzt nämlich eine halbe Energiezone. Im Zonenraum ist das Volumen einer Zone gleich a^{-3} (a ist die Würfelkante); ist N die Gesamtzahl der Elektronen pro Gitterzelle, so nehmen diese im Zonenraum ein Volumen $Na^{-3}/2$ ein. Für die obere Grenze der gefüllten Zonen findet man so den Energiewert:

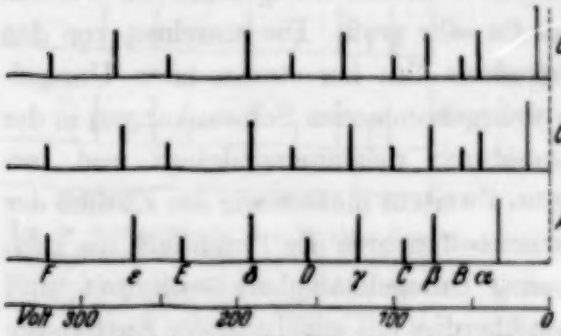



Fig. 5. Voltabstände der Maxima und der Minima vom Nullniveau bei Ca, Cu und Au. Ca und Au sind auf Cu reduziert. Die langen Striche rechts stellen die Kanten dar.

$$W = \frac{h^2}{8\,m\,a^2}\left(\frac{3\,N}{\pi}\right)^{2/3}.$$

Obgleich dieser für den Grenzfall freier Elektronen berechnete Abstand W der Kante vom Nullniveau erheblich vom experimentellen Wert abweicht, kann man aus den bekannten Größen für Ca ($a = 5{,}56$ Å, $N = 80$), Cu

[1]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **5**, 453, 1930; Leipziger Vorträge 1930.
[2]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.

($a = 3{,}61$ Å, $N = 116$) und Au ($a = 4{,}08$ Å, $N = 316$) doch die gefundenen Lagen der Kanten erwarten.

§ 3. Nickel bei hohen Temperaturen. Gelegentlich einer Untersuchung der Zn-Feinstruktur in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur[1]) ist auf einen Unterschied zwischen dem Verhalten der Feinstruktur bei Zink und analogen Resultaten bei Eisen, wie Hanawalt[2]) sie bekam, hingewiesen worden. Während bei Zink die Feinstruktur nicht weit vom Schmelzpunkt in nicht zu großer Entfernung von der Kante sich nur wenig geändert hat,

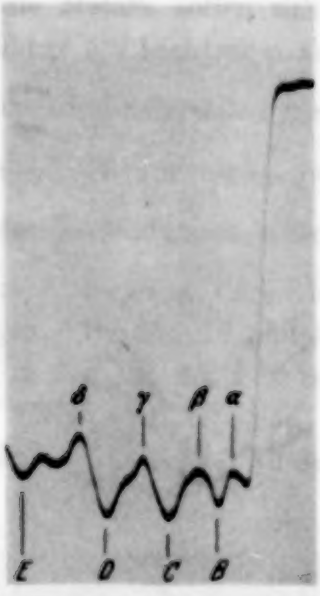


Fig. 6. Feinstruktur des Nickels bei 20° C, Foliendicke 9 μ.

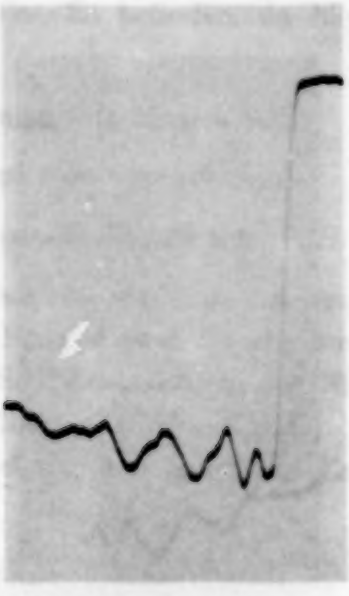


Fig. 7. Feinstruktur des Nickels bei 370° C.

ist die Eisenfeinstruktur bei etwa 800° C nahezu ganz verschwunden. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß dies mit dem Überschreiten des Curiepunktes des Eisens zusammenhänge. Um dies näher zu prüfen, habe ich Nickel bei höheren Temperaturen untersucht, denn der Curiepunkt des Nickels liegt bei etwa 370° C und ist also leicht zu überschreiten. Die Folie wurde in dem früher beschriebenen Ofen erhitzt. Die Temperaturbestimmung geschah mit Hilfe eines Thermoelements, das erst mit einem Quarzquecksilberthermometer geeicht wurde. Es sind in den Fig. 6, 7 und 8 drei Auf-

[1]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.
[2]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.

nahmen reproduziert, nämlich bei Zimmertemperatur, bei 370° C und bei 520° C. Zumal die Fig. 8 zeigt deutlich den Temperatureffekt. Die weiter von der Kante abliegenden Maxima und Minima sind bei dieser Figur stark verschmiert, das Minimum *E* z. B. ist völlig ausgeglättet. Es tritt jedoch keine diskontinuierliche Änderung der Feinstruktur beim Curiepunkt auf. Also kann auch der Hanawaltsche Temperatureffekt bei Eisen keinen Zusammenhang mit dem Curiepunkt haben. Ich habe noch versucht, eine Aufnahme bei 720° C zu machen, jedoch ist die Folie hierbei ganz oxydiert. Dies beweisen die ganz anderen Strukturen (wahrscheinlich des NiO) der Fig. 9, wo diese Aufnahme und eine nachher bei 20° C aufgenommene

Fig. 8. Feinstruktur des Nickels bei 520° C.

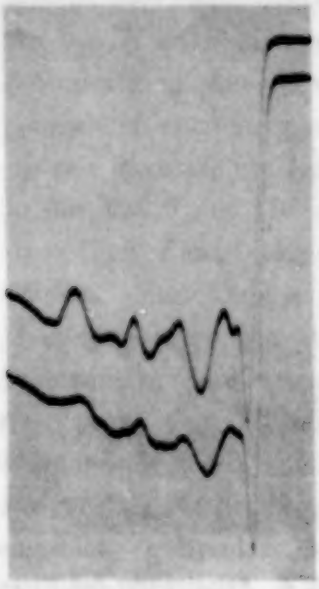


Fig. 9. Temperatureffekt bei Nickeloxyd (vermutlich NiO). Die obere Kurve ist die Feinstruktur bei 20° C, die untere Kurve die bei 720° C.

übereinander reproduziert sind. Nebst dem allgemeinen Temperatureffekt (das Verschwinden der weiter von der Kante liegenden Struktur) ist am Zusammenrücken der Maxima und der Minima in der unteren Kurve deutlich die Wärmeausdehnung des Gitters erkennbar. Aus den Kurven liest man ab, daß diese Ausdehnung etwa 1% beträgt. Der Größenordnung nach ist das auch der Wert, den man aus der thermischen Ausdehnung erwarten kann.

§ 4. *Feinstruktur bei Verbindungen.* Im allgemeinen wird die Feinstruktur der Verbindungen dadurch charakterisiert, daß sie sich nie-

mals so weit von der Kante erstreckt wie beim entsprechenden reinen Metall. Dies muß unzweifelhaft den größeren Gitterkonstanten zugeschrieben werden, wodurch, wie auch in § 2 betont, die von jeder senkrechten Reflexion der Elektronenwelle herstammenden Unregelmäßigkeiten in der Absorption, zumal weit von der Kante, zusammenschmelzen. Um unzweideutig vergleichbare Feinstrukturen zu erhalten, müssen die eventuell zu vergleichenden Verbindungen den folgenden Forderungen genügen:

a) die Gitterstrukturen sollen dieselben sein (am liebsten kubisch);

b) die Metalle sollen sich im Gebiet Ca—Zn befinden, da hier die Feinstruktur am leichtesten aufzulösen ist;

c) die Radikale sollen dieselben oder möglichst ähnlich sein;

d) die Gitterkonstanten seien nicht allzu sehr verschieden;

e) die Verbindungen sollen stabil und genügend rein sein.

Es ist nicht leicht, Verbindungen zu finden, die alle diese Forderungen befriedigen. Die Fig. 10 und 11 geben ein Beispiel zweier Verbindungen, wo dies in der Tat der Fall ist. Es sind die Feinstrukturen des Nickelfluorids ($NiF_2 \cdot 2\,H_2O$) und des Kobaltfluorids ($CoF_2 \cdot 2\,H_2O$). Die pulverisierten Präparate wurden zur Herstellung der Folien mit Zapon-

Fig. 10. Feinstruktur des Nickelfluorids ($NiF_2 \cdot 2\,H_2O$). Folie 12 mg/cm².

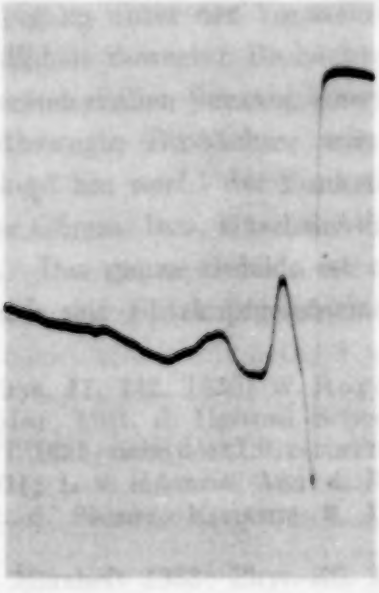


Fig. 11. Feinstruktur des Kobaltfluorids ($CoF_2 \cdot 2\,H_2O$). Folie 12 mg/cm².

lack auf Zigarettenpapier aufgeklebt. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme hat uns überzeugt, daß die Gitterstrukturen dieselben waren; der Gittertyp ist jedoch nicht bekannt. Die Fig. 12 läßt noch sehen, daß die Voltabstände der Maxima und der Minima von den Kanten dieselben sind. Sehr wahrscheinlich kann man also die bei den Metallen gefundenen Resultate auch auf das Gebiet der Verbindungen übertragen.

Fig. 12. Voltabstände der Maxima und der Minima von den Kanten bei $NiF_2 \cdot 2H_2O$ und $CoF_2 \cdot 2H_2O$.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Coster für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

Zur Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzes.

Von **Herbert Jehle** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933.)

Es wird nach einer Grundvorstellung vom Vorwachsen des Blitzes dessen Vorwachsgeschwindigkeit berechnet. Einmal durch Berechnung der Geschwindigkeit der Elektronen bzw. positiven Ionen an einer geeigneten Stelle, ferner aus elektrostatischen Überlegungen. Sodann werden zwei einfache Kontinuitätsbeziehungen für den Anlaufvorgang des Blitzes hergeleitet, welche auf Strom- und Ladungsverteilung in demselben schließen lassen und den Kugelblitz erklären.

1. Einleitung. Über die Ausbreitung des elektrischen Funkens liegen verschiedene experimentelle und rechnerische Untersuchungen vor[1]), wovon die Berechnungsmethode nach dem Toeplerschen Funkengesetz[2]) und die bei Schumann angeführte Abschätzung aus der Elektronengeschwindigkeit hervorzuheben ist. Auch über die physikalischen Vorgänge im Blitz selbst erschienen in letzter Zeit einige bedeutsame Veröffentlichungen[3]), welche den Anlaß zu vorliegender Arbeit gaben.

Gegenüber den bisherigen Arbeiten über Funkenkopfgeschwindigkeiten betrachten wir hier nur Blitzkopfgeschwindigkeiten, wobei die nach Kilometer zählende Länge des Blitzes andere Annahmen erlaubt und erfordert. Wir werden nämlich den Blitzvorwachsvorgang unter der Vorstellung betrachten, daß ein mit Blitzkopfgeschwindigkeit bewegter Beobachter, der den Blitz betrachtet, nur einen langsam veränderlichen Vorgang konstatiert. Diese Annahme besagt, daß dieser mitbewegte Beobachter vom Blitz folgendes Bild bekommt: bis zum Blitzkopf hin reicht der Funkenkanal, vor dem Blitzkopf ist ein Stück schwacher Glimm- bzw. Büschelentladung, weiter vorne ist keine Entladung mehr. Das ganze Gebilde ist zeitlich nur langsam veränderlich und schiebt sich mit Blitzkopfgeschwindigkeit

---

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 142, 1930; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **16**, 496, 1926; M. Toepler, Mitt. d. Hermsd.-Schomb. Is. **9**, 192, 1924; W. Holzer, ZS. f. Phys. **77**, 677, 1932; siehe dort Literaturangaben; F. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931; L. v. Hámos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930; R. Rüdenberg, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns **9**, 1, 1930.

[2]) Siehe W. Holzer, l. c. S. 680.

[3]) F. Ollendorff, Arch. f. Elektrot., Märzheft 1933; Phys. ZS. **33**, 368, 1932; Arch. f. Elektrot. **26**, 193, 1932; M. Toepler, Hermsd.-Schomb. Mitt. **25**, 743, 1926; P. Lenard, Ann. d. Phys. **47**, 463, 1915; **65**, 629, 1921.

nach vorne. Langsam veränderlich dabei heißt, daß wenn w die Blitzkopfgeschwindigkeit, τ die Zeit und ξ die in Blitzachse liegende Koordinatenachse des mitbewegten Beobachters bezeichnet

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \ll w \frac{\partial}{\partial \xi} \tag{1}$$

für beliebige auf den Blitz sich beziehende Größen ist. Wir stellen uns damit den Blitz in seiner Entwicklungsphase, also bevor er zum „stationären" Lichtbogen geworden ist, als durchschlagenden Kopf vor. Die in Abständen von größenordnungsmäßig $^1/_{100}$ sec auftretenden mehrmaligen Rückzündungen [Waltersche Aufnahmen, Ollendorff[1])] sind dagegen ein gleichzeitig längs des ganzen Blitzes einsetzender Vorgang.

Diese Grundauffassung knüpft an die experimentellen Ergebnisse an, die eindeutig ein *Vorwachsen*, nicht ein gleichzeitiges Entstehen des ganzen Funkenkanals, sowie der vorgelagerten Glimm- und Büschelentladungszonen zeigen. Das Vorwachsen des Blitzes geschehe meist von der Kathode, aber auch oft oder gleichzeitig von der Anode her, beide Vorwachsrichtungen sollen darum im folgenden berücksichtigt werden.

Anders als beim Blitz ist die Entstehung eines Funkens im Laboratoriumsversuch. Dort stellen sich infolge der Kürze der Funkenstrecke zunächst auf der *ganzen* Entladungsstrecke Vorentladungen ein, der eigentliche Durchbruch des Funkenkanals erfolgt hernach mit einer Geschwindigkeit, die mit der Vorwachsgeschwindigkeit der Vorentladung nichts zu tun hat. Funkenkanal heißt der helleuchtende Teil der Entladung, welcher bei hoher Temperatur (etwa 15000°) hohen Strom führt.

2. Vorwachsgeschwindigkeit aus Elektronen bzw. Ionengeschwindigkeit. Diese Methode, welche eine sehr zuverlässige obere Grenze für die Blitzkopfgeschwindigkeit liefert, wurde auch schon in der Schumannschen Arbeit[2]) angedeutet.

Wir können diese Berechnungsmethode aber zahlenmäßig erst auswerten, wenn wir von oben beschriebenem Blitzbild ausgehen: wir betrachten das Entladungsgebiet *vor* dem Blitzkopf, und zwar am vorderen Teil der Büschel- bzw. Glimmentladung. Die Lufttemperatur kann dort noch näherungsweise gleich der Außentemperatur gesetzt werden. Entsprechend der elektrischen Feldstärke in diesem schon bestehenden Vorentladungsgebiet nehmen die geladenen Träger eine bestimmte Geschwindigkeit an. Die elektrische Feldstärke wird von Toepler[3]) zu 10 bzw. 5 kV/cm

[1]) F. Ollendorff, l. c. am Ende der erstzitierten Arbeit.
[2]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 142, 1930.
[3]) M. Toepler, l. c. S. 785, Anmerkung 3.

für negative bzw. positive Büschel angegeben. Wir gehen aber sicherer, wenn wir für den vorderen Teil der Vorentladung die elektrische Durchbruchsfeldstärke für große Schlagweiten zugrunde legen. Wir zeichnen die elektrische Durchbruchsfeldstärke in Funktion der Schlagweite logarithmisch auf[1]) (Fig. 1) und beachten, daß der ganze aufgezeichnete Bereich weit oberhalb der mittleren freien Weglänge liegt. Darum und wegen des glatten Verlaufs dieser Kurve brauchen wir auch keine Irregularitäten im Bereich > 10 cm mehr zu befürchten. Wir extrapolieren, die wirkliche Kurve wird zwischen den gestrichelten Kurven liegen. So erhalten wir die Feldstärke 20 kV/cm $=$ 66 elst. Einh.

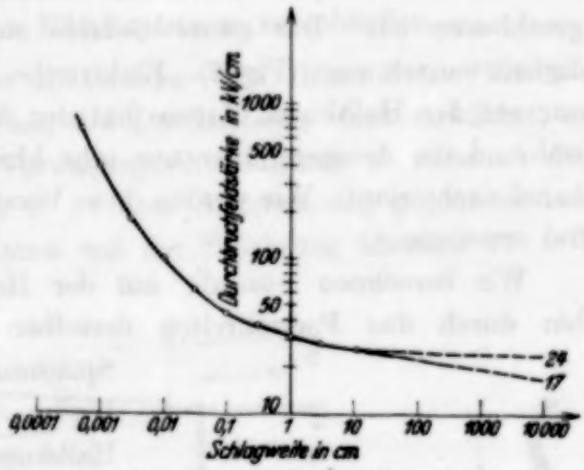


Fig. 1. Extrapolation der Durchbruchfeldstärke in Luft für große Schlagweiten.

In solchen starken Feldern wird die mittlere Fallgeschwindigkeit eines geladenen Teilchens im Felde[2]):

$$u = \frac{\text{mittlere freie Weglänge}}{\text{mittlere Fallzeit}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{e\mathfrak{E}}{m}}\,\lambda. \qquad (2)$$

Die mittlere freie Weglänge für schnellbewegte Ladungsträger in Luft bei Normalbedingungen ist bei

Elektronen		positiven Trägern
$\lambda_{el} = \frac{1}{\pi a^2 n} = \frac{1}{\pi (1{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 2{,}7 \cdot 10^{19}}$		$\lambda_{ion} = \frac{1}{\pi (2a)^2 n}$
$= 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm		$= 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm.
Mit		
$\frac{e}{m} = 5{,}3 \cdot 10^{17}$ elst. Einh.	bzw.	$= 2{,}1 \cdot 10^{13}$ elst. Einh.
Wird		
$u_{el} = 340 \cdot 10^5$ cm/sec.		$u_{ion} = 1{,}1 \cdot 10^5$ cm/sec.
Blitzvorwachsgeschwindigkeit $w \approx u$.		

(3)

Wegen der starken Stoßionisation der betrachteten Elektrizitätsträger wird die obere Grenze u für w nahezu erreicht.

[1]) K. W. Wagner in Strecker, Starkstromtechnik, S. 55, 1925.
[2]) Wegen des Zahlenfaktors vgl. F. Ollendorff, ZS. f. Phys. 1933.

3. Elektrostatische Berechnung der Vorwachsgeschwindigkeit. Das Folgende wird seine Berechtigung erst durch die Rechnungen der nächsten Nummer erfahren. Wir ersetzen den infolge der Thermoionisation gut leitenden Blitzkanal durch einen zylindrischen runden Leiter, der an der Stelle des Blitzkopfes durch eine ebenfalls gut leitende Halbkugel abgeschlossen ist. Das ganze Gebilde stoße mit Blitzvorwachsgeschwindigkeit w nach vorn (Fig. 2). Elektrische Ladungen sitzen im wesentlichen nur auf der Halbkugel, darum hat der Strom seinen Sitz auch daselbst, während ein demgegenüber nur sehr kleiner Strom im übrigen Funkenkanal nachströmt. Wir werden diese Vorstellung in Nr. 4 als widerspruchsfrei erweisen.

Wir berechnen nun die auf der Halbkugel sitzende Ladung und den durch das Fortschreiten derselben bedingten Strom: U sei die Spannung Blitzkopf—Erde ≈ Spannung Wolke—Erde. Die Kapazität C der Halbkugel ist etwa halb so groß wie die einer Vollkugel gegen unendlich, also wird deren Ladung

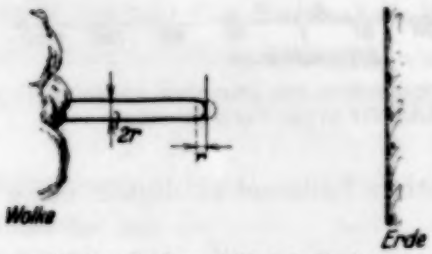


Fig. 2. Grobes elektrostatisches Äquivalenzbild des von Wolke zu Erde vorstoßenden Funkenkanals des Blitzes.

$$Q = \frac{r}{2}\,\frac{1}{9}\,10^{-11}\cdot U,$$

welche gleichmäßig über der Höhe der Halbkugel verteilt ist. Ist nun J der Blitzkopfstrom und $\Delta t = r/w$ die Zeit, die der Blitzkopf braucht, um die Strecke r, also um seine ganze Höhe vorzurücken (Fig. 2), so ist andererseits

$$Q = J\,\Delta t = J\,\frac{r}{w},$$

denn in dem Zeitabschnitt Δt ist die ganze Ladung der Halbkugel durch die angezeichnete Ebene gegangen.

Damit erhalten wir aber für die Blitzvorwachsgeschwindigkeit den von r unabhängigen Ausdruck

$$w = \frac{J}{U}\,18\cdot 10^{11}\ \mathrm{cm/cec}. \tag{4}$$

Die rechte Seite berechnet sich nicht etwa aus der Induktivität dieses Stromes, sondern ist durch die Ionisationsprozesse und Ionenbeweglichkeiten bestimmt. Für U setzen wir nach den Toeplerschen Daten[1]) $30\cdot 10^6$ Volt.

[1]) M. Toepler, l. c. S. 785. Anmerkung 3.

Für den Anfangsstrom, der natürlich viel kleiner ist als der stationäre Strom nach erfolgtem Durchschlag setzen wir $J = 300$ Amp. im Blitzkopf, woraus sich eine Vorwachsgeschwindigkeit $w = 180 \cdot 10^5$ cm/sec ergibt.

Jedoch erlaubt diese Rechnung wegen der fehlenden Anhaltspunkte für den Wert des Blitzkopfstromes eher, aus der anderweitig gemessenen Vorwachsgeschwindigkeit auf den Blitzkopfstrom zu schließen.

Da der Blitzkopf aus einer Elektronen- bzw. Ionenlawine besteht, d. h. der Blitzkopfstrom im Verlauf des Durchschlags stark anwächst, so ist ersichtlich, daß auch die Vorwachsgeschwindigkeit w während des Durchschlags stark steigt, denn U ist dem Stromanstieg gegenüber nur langsam veränderlich. Dies stimmt mit der Erfahrung überein.

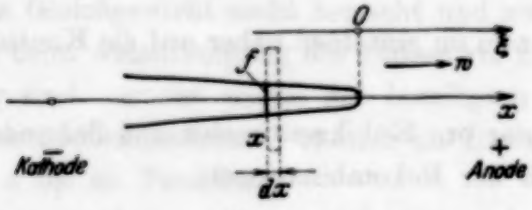


Fig. 3.
Koordinatenbezeichnungen für den Funkenkanal.

4. Kontinuitätsbeziehungen im Blitzstrahl. a) Wir fassen den Blitz als eindimensionales Gebilde auf und legen in ihn eine in der Richtung Kathode—Anode weisende x-Achse (Fig. 3). t sei die Zeit, $J(x, t)$ der in $+x$-Richtung positiv gerechnete Strom, $P(x, t)$ der Ladungsbelag (Ladung pro Zentimeter Blitzlänge). Dann gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial t} = 0, \tag{5}$$

denn die Quellergiebigkeit ist Null, weil gleichviel positive wie negative Träger gebildet werden.

Wir transformieren auf die Koordinaten (ξ, τ) des mit Blitzkopfgeschwindigkeit $w(t)$ mitbewegten Beobachters:

$$\frac{\partial (J - wP)}{\partial \xi} + \frac{\partial P}{\partial \tau} = 0.$$

Wegen der in der Einleitung vorausgesetzten langsamen Veränderlichkeit des Blitzes [Gleichung (1)] kann das letzte Glied vernachlässigt werden:

$$J - wP = f(\tau). \tag{6}$$

An der Stelle $\xi = 0$ ist für das hier benutzte vereinfachte Bild des Blitzes $J \approx 0$ und $P \approx 0$, beide steigen dann dem Betrag nach bei $\xi < 0$ an, d. h.

$$0 = J_{\xi=0} - w P_{\xi=0} = f(\tau)$$

also

$$J = w P, \tag{7}$$

wo $w(\tau)$ eine von ξ unabhängige Funktion ist.

Diese von dem weiteren Blitzmechanismus unabhängige Beziehung gestattet z. B. bei elektrostatischer Betrachtungsweise des Funkenkanals aus der durch die im wesentlichen schlauchähnliche Form bedingten P-Verteilung die J-Verteilung zu entnehmen, welche sich nach obigem von der Ladungsverteilung nur durch einen von ξ unabhängigen Faktor unterscheidet.

b) Gehen wir nun im einzelnen näher auf die Kontinuitätsbeziehungen ein. Es sei

n die Anzahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde neu dissoziierten Moleküle abzüglich der Rekombinationen,

$\mathfrak{v}^-$, $\mathfrak{v}^+$ die Geschwindigkeit der Elektronen bzw. positiven Ionen, beide in $+x$-Richtung positiv gerechnet,

N^-, N^+ die Anzahl der Elektronen bzw. positiven Ionen im Kubikzentimeter (wir sehen von negativen Ionen ab).

Die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\operatorname{div} N\mathfrak{v} + \frac{\partial N}{\partial t} = n$$

für beiderlei Ladungsvorzeichen. Damit wir diese Gleichung sinnvoll anwenden können, nehmen wir an, daß jeder durch Dissoziation neu entstehende Ladungsträger sogleich die der betreffenden Stelle (x, t) zugeordnete Geschwindigkeit erhält, was wegen der kleinen freien Weglängen und wegen der statistischen Geschwindigkeitsverteilung selbstverständlich ist.

Die Integration der Kontinuitätsgleichung über das gestrichelte Volumen, Fig. 3, liefert, wenn $f(x, t)$ der Querschnitt des Funkenkanals ist:

$$\frac{\partial f N\mathfrak{v}}{\partial x} + \frac{\partial f N}{\partial t} = f n \tag{8}$$

für Träger beiderlei Vorzeichens.

Wir wollen auf eine Differentialgleichung für den Strom J vorstoßen. Wir beschränken uns auf den einfacheren Fall der Elektronenlawine, also auf die Vorstoßrichtung des Blitzes von Kathode zu Anode.

Im Fall der Elektronenlawine ist $N^+ \leqq N^-$, $\mathfrak{v}^+ \ll \mathfrak{v}^-$, also

$$J = -efN^-\mathfrak{v}^-. \tag{9}$$

Die Ionisation

$$n = \alpha^- N^- \mathfrak{v}^- + \alpha^+ N^+ \mathfrak{v}^+$$

der Elektronen und positiven Ionen kann im Fall der Elektronenlawine ebenfalls zusammengefaßt werden, weil da die Ionisation der stoßenden positiven Ionen nur einen Korrekturfaktor ausmacht:

$$fn = f\alpha N^- \mathfrak{v}^-, \tag{10}$$

wo $\alpha \gtrapprox \alpha^-$. Wir müssen hier diesen Stoßionisationsansatz machen, obwohl Thermoionisation sehr wesentlich schon beim Anlaufvorgang hereinspielt, weil erstens thermisches Gleichgewicht nicht herrscht und zweitens die thermischen Verhältnisse beim Anlaufvorgang des Blitzes zur Zeit noch in keiner Weise abschätzbar sind. α^- ist wegen der beteiligten Thermoionisation etwas größer als der Stoßionisationswert; auch die Rekombinationen seien in α inbegriffen. α sei als Funktion

$$\alpha = \alpha(\mathfrak{v}^-) \tag{11}$$

vorgegeben.

(8) transformieren wir auf die Koordinaten ξ, τ. Unter Benutzung von (1) wird damit für Elektronen

$$\frac{\partial}{\partial \xi}(fN^-\mathfrak{v}^- - wfN_j^-) = fn$$

oder wegen (10) und der Definition

$$v = \frac{\mathfrak{v}^-}{w}, \tag{12}$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left\{\left(1-\frac{1}{v}\right)fN^-\mathfrak{v}^-\right\} = \alpha fN^-\mathfrak{v}^-$$

$$\left(1-\frac{1}{v}\right)\frac{\partial J}{\partial \xi} = \left(\alpha - \frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)J$$

oder mit

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{\dfrac{\partial \ln v}{\partial \xi} - v\alpha}{1-v} \\ \frac{\partial J}{\partial \xi} &= AJ. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

A ist eine Funktion von ξ, die langsam mit τ veränderlich ist.

Wir werten dies graphisch aus, um uns ein Bild vom Blitz zu machen. An der Stelle $\xi = 0$ ist $J \approx 0$, in der Umgebung dieser Stelle wachse der negative Strom etwa exponentiell an (Fig. 4). Wir denken uns v als Funktion von ξ vorgegeben, dieselbe ist durch die beim Anlaufvorgang des Blitzes sehr komplizierten Vorgänge im Innern des Funkenkanals bestimmt (Temperatur, Säulengradient). Am Blitzkopf $\xi = 0$ (vorderes Ende des Funkenkanals) herrscht die größte Feldstärke; die Durchschnittsgeschwindigkeit v^- der Elektronen ist etwas kleiner als w. Über das Verhältnis der Größen $\partial \cdot \ln v/\partial \xi$ und αv zueinander können wir nichts Genaueres von vornherein aussagen. Dies Verhältnis bestimmt den Wert von J für große negative Werte ξ, der in Fig. 4 nahezu Null gewählt ist. Diese Unbestimmtheit wird durch folgende Überlegung aufgehoben. Nach (7) ist die Ladungsverteilung proportional dieser Stromverteilung. Ist die elektrostatische Behandlung der auf dem Blitz liegenden Ladungen zutreffend (unendliches Leitvermögen des Funkenkanals), und das ist sie, auch wenn Büschel- und Glimmentladungen um den Funkenkanal herumgelagert sind, so ist wegen der Schlauchform die Ladungsdichte P für große negative ξ klein gegenüber der Ladungsdichte am Blitzkopf. Darum stellt sich $A(\xi)$ so ein, daß wegen (7) J für große negative ξ sehr klein wird.

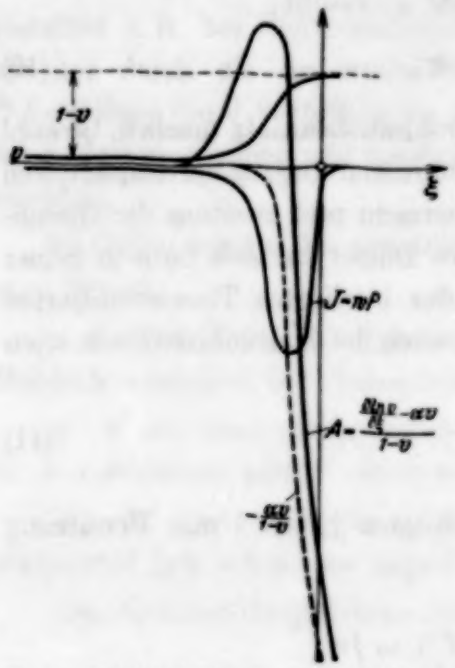


Fig. 4. Graphische Bestimmung der Strom- und Ladungsverteilung im Blitz nach Gleichung (13); die Blitzvorwachsgeschwindigkeit w ist definitionsgemäß von ξ unabhängig.

Der Blitz stellt sich so etwa als Rotationsparaboloid dar, statt der Form von Fig. 2. Der Anlaufstrom ist vorn in der Elektronenlawine des Blitzkopfes angehäuft. Nach erfolgtem Durchschlag fallen die Spannungsabfälle vor dem Blitzkopf weg. Thermoionisation überwiegt und der höhere „stationäre" Blitzstrom von einigen 10000 Amp. stellt sich ein.

Nachdem sich obige elektrostatisch geforderte P- bzw. J-Verteilung, das ist die Anhäufung beider am Blitzkopf, zwanglos mit den Kontinuitätsforderungen vereinigen ließ, leuchtet auch die Möglichkeit der Bildung von negativ geladenen *Kugelblitzen* ein, die einfach durch Abreißen einer Elektronenlawine vom Hinterland entstehen.

c) Folgerungen für die Rechnung Nr. 3. Wäre die J- und damit P-Kurve in Fig. 4 eine Rechtskurve, die zwischen $\xi = 0$ und $\xi = -r$ einen konstanten Wert J, P und sonst überall den Wert Null aufweisen würde, so wäre das Halbkugelbild der Nr. 3 (Fig. 2) zutreffend. Aus

$$w = \frac{J}{P} \tag{7}$$

und

$$P = \frac{\frac{r}{2} U \frac{1}{9} 10^{-11}}{r} \tag{14}$$

ergibt sich sofort wieder die Beziehung

$$w(\tau) = \frac{J}{U} 18 \cdot 10^{11}. \tag{4}$$

Bei der P-Verteilung nach Fig. 4 entspricht dem Blitz etwa die Äquivalenzform eines Rotationsparaboloids statt der Halbkugel. Darum tritt an Stelle von (14) ein etwas anderer Ausdruck, der zur Folge hat, daß in (4) noch ein wie J von ξ abhängiger Zahlenfaktor im Nenner eingeht, der aber an der ξ-Stelle maximalen Stromes nahezu 1, sonst kleiner als 1 ist. Daß dabei wieder die absoluten Abmessungen [r in Gleichung (14)] herausfallen, kann leicht gezeigt werden; die Gesamtladung $\int_{\text{Blitzkopf}} P \, \mathrm{d}\xi = -\int J \, \mathrm{d}t$ hängt aber von der absoluten Größe (Spitzigkeit) des Blitzkopfes ab.

Für viele freundliche Anregungen möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Ollendorff bestens danken.

Zur relativistischen Behandlung des Fermiatoms.

Von **Hans Jensen** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. März 1933.)

Die „relativistische Thomas-Fermi-Gleichung" wird hergeleitet (§ 1) und diskutiert [Gleichung (1)]. Sie liefert nur dann ein sinnvolles Ergebnis, wenn berücksichtigt wird, daß das Potential des Kerns nicht bis $r = 0$ ein Coulombpotential ist, sondern davon in der aus der Theorie der Radioaktivität bekannten Weise abweicht (Einleitung und § 2). Eine Schätzung der relativistischen Ladungsverteilung ergibt, daß sie innerhalb einer Kugel vom Radius von etwa 10^{-11} bis 10^{-10} cm die Fermiverteilung um eine Ladung von insgesamt weniger als einem Elektron überschreitet und sie außerhalb dieses Radius um die gleiche Ladung insgesamt unterschreitet.

Einleitung und Zusammenfassung.

Kürzlich haben Vallarta und Rosen[1]) das Thomas-Fermische Atommodell relativistisch behandelt und die Frage aufgeworfen, ob bei schweren Atomen, in denen die innersten Elektronen mit großer Geschwindigkeit umlaufen, die Fermische nichtrelativistische Ladungsverteilung wesentlich abgeändert werden müßte. Als „relativistische Thomas-Fermi-Gleichung" wurde dort eine Relation zwischen der negativen Ladungsdichte $\Delta V/4\pi$ im Fermiatom und dem durch Kern und Elektronen erzeugten Potential V hergeleitet:

$$\Delta V = \frac{\varkappa}{e^{1/2} a_H^{3/2}} \cdot V^{3/2} \cdot \left(1 + \frac{eV}{2mc^2}\right)^{3/2}; \qquad (1)$$

darin ist: $\varkappa$ ein Zahlenfaktor, $\varkappa = 2^{7/2}/3\pi = 1{,}20$; a_H der Bohrsche Wasserstoffradius, $a_H = 5{,}29 \cdot 10^{-9}$ cm; e und m sind Ladung und Masse des Elektrons.

Da V das Kernpotential Ze/r enthält, folgt aus (1), daß für sehr kleine Radien die Elektronendichte sich wie const $V^3 =$ const $\cdot\, r^{-3}$ verhält, wenn man das Kernpotential bis $r = 0$ als Coulombpotential annimmt[2]). Daraus würde folgen, da das Integral über die Dichte

$$\lim_{\xi \to 0} \int_{r=\xi}^{\infty} \frac{\Delta V}{4\pi} \, \mathrm{d}\tau$$

---

[1]) M. S. Vallarta u. N. Rosen, Phys. Rev. **41**, 708, 1932.

[2]) Diese Annahme ist von Thomas und Fermi bei der Berechnung des unrelativistischen Fermiatoms gemacht worden, ohne daß sich daraus Schwierigkeiten ergaben.

nicht konvergiert, weil r^{-3} zu stark unendlich wird, daß alle Elektronen in einer unendlich kleinen Umgebung des Kernes zusammengezogen würden[1]).

Diese Katastrophe wird dadurch vermieden, daß das Kernpotential — wie aus α-Strahlstreuungen und der Quantentheorie des Atomkerns bekannt — nicht bis zu beliebig kleinen Entfernungen vom Kern ein Coulombpotential ist, sondern bei einem Radius von der Größenordnung $r \sim 10^{-13}$ cm wieder abzunehmen beginnt (vgl. unten Fig. 1).

Im folgenden soll nun untersucht werden, ob, bei sinnvollen Annahmen über diesen Potentialverlauf, die relativistische Gleichung (1) einen wesentlich anderen Ladungsverlauf bedingt, als ihn die Fermische Verteilung darstellt (§ 2).

Die Ergebnisse sind folgende:

(1) weicht von der unrelativistischen Fermigleichung wesentlich ab für

$$r < Z \cdot e^2/mc^2 = Z \cdot r_0 \sim Z \cdot 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

In diesem Gebiet liegt daher auch der Hauptunterschied der relativistischen Ladungsverteilung gegen die Fermiverteilung.

Im Fermiatom befinden sich zwischen $r = 0$ und $r = Zr_0$ eine Ladung von insgesamt weniger als $^1/_4 \cdot 10^{-6} Z^3$ Elektronen, d. h. nur ein Bruchteil eines Elektrons. Im relativistischen Fermiatom befindet sich zwischen diesen Grenzen höchstens die vierfache Ladung, das ist — selbst bei schweren Atomen — immer noch weniger als ein Elektron. Dies ist der Hauptunterschied des relativistischen gegen das unrelativistische Fermiatom. Um die gleiche Ladung muß, da die Gesamtzahl der Elektronen vorgegeben ist, die relativistische Verteilung bei größeren Radien die unrelativistische insgesamt unterschreiten.

Von der Abschätzung der Ladungskorrektion (§ 2) soll in § 1 die Gleichung (1) hergeleitet werden, in einer Weise, die den Zusammenhang zwischen (1) und dem homogenen relativistischen Fermigas aufhellt.

§ 1. Die relativistische Thomas-Fermi-Gleichung.

Die Gleichung (1) können wir nach einer Methode herleiten, die W. Lenz zur Begründung der nicht relativistischen Fermigleichung benutzt hat[2]). Wir unterteilen zu diesem Zweck das — als elektronenreich

---

[1]) Diese Tatsache ist bei Vallarta u. Rosen (l. c.) nicht erwähnt; vgl. auch die Fußnote 2 auf S. 798.

[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; vgl. auch V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 497, 1932; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **55**, 243, 1928. Ich verdanke Herrn Prof. Lenz den Hinweis darauf, daß man zweckmäßigerweise diese Methode auch im relativistischen Fall benutzen könne.

vorausgesetzte — Atom in eine Anzahl von Teilvolumina durch Einführung eines idealen Systems von Scheidewänden, in solcher Weise, daß in jeder räumlichen Zelle sich noch eine größere Zahl von Elektronen befinden, andererseits aber das Potential in jeder Zelle praktisch als konstant angesehen werden kann[1]).

Eine einzelne solche Zelle, die das Volumen Ω haben möge, kann man daher als homogenes Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur ansehen, in dem alle tiefsten Eigenschwingungen — unter Berücksichtigung des Spin — doppelt besetzt sind. Die Zahl der Eigenschwingungen mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + \mathrm{d}\lambda$ ist nun bekanntlich:

$$\mathrm{d}N_\lambda = \Omega \cdot 4\pi \cdot \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^4}; \tag{2}$$

die kleinste Wellenlänge λ_0 steht daher mit der Zahl der in der Zelle vorhandenen Elektronen in der Beziehung:

$$N = \int_{\lambda_0}^{\infty} 2\,\mathrm{d}N_\lambda = \Omega \cdot \frac{8\pi}{3} \lambda_0^{-3}. \tag{2a}$$

Dabei ist die durch die Größe des Volumens Ω bestimmte Wellenlänge der untersten Eigenschwingung durch $\lambda = \infty$ ersetzt worden, was dadurch gerechtfertigt ist, daß wir in der Zelle eine größere Anzahl von Elektronen angenommen haben. Aus (2a) folgt nun die Beziehung zwischen λ_0 und der in der Zelle vorhandenen Elektronendichte $n = N/\Omega$:

$$n = \frac{8\pi}{3} \cdot \lambda_0^{-3}; \quad \frac{1}{\lambda_0} = \left(\frac{3}{8\pi} \cdot n\right)^{1/3}. \tag{2b}$$

Zur Wellenlänge λ gehört der Impuls h/λ und die relativistische kinetische Energie:

$$E_\lambda = mc^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2} - 1\right) = mc^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{h}{mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2}} - 1\right). \tag{2c}$$

Daher hängt die in der Zelle vorhandene Dichte der kinetischen Energie ε mit λ_0 zusammen durch:

$$\varepsilon = \frac{1}{\Omega} \int_{\lambda_0}^{\infty} E_\lambda \cdot 2\,\mathrm{d}N_\lambda = 8\pi mc^2 \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^4} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{h}{mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2}} - 1\right). \tag{2d}$$

Durch Elimination von λ_0 aus (2b) und (2d) ergibt sich die das homogene relativistische Elektronengas charakterisierende Relation zwischen ε und n:

$$\varepsilon = \varepsilon(n).$$

---

[1]) Ein solches System von Scheidewänden kann man ohne erhebliche Energieänderung einführen, vgl. W. Lenz, l. c. § 2.

Die explizite Darstellung dieser Beziehung, die man durch Ausrechnen des Integrals in (2d) erhält, ist ziemlich verwickelt, wird aber im folgenden nicht gebraucht.

Nennen wir nun Ψ das vom Kern herrührende Potential, und Φ das Potential, das die Elektronenwolke im Fermiatom erzeugt, so können wir für die Dichte der Gesamtenergie schreiben:

$$-(\Psi + \tfrac{1}{2}\Phi)\cdot n \cdot e + \varepsilon(n)^1),$$

und durch Integration über den ganzen Raum erhalten wir die Energie des Fermiatoms:

$$E = \int \mathrm{d}\Omega \left(-[\Psi + \tfrac{1}{2}\Phi]\, n \cdot e + \varepsilon(n)\right), \tag{3}$$

worin $\mathrm{d}\Omega$ das Volumenelement bedeutet. Die relativistische Fermigleichung ergibt sich aus (3) durch die Forderung, daß die Energie ein Minimum sein muß. Variieren wir (3) unter Benutzung der bekannten elektrostatischen Relation:

$$\int \mathrm{d}\Omega \cdot \Phi\, \delta n = \int \mathrm{d}\Omega \cdot n\, \delta \Phi^2)$$

und schreiben wir zur Abkürzung für das gesamte Potential:

$$\Psi + \Phi = V,$$

so erhalten wir die Gleichung:

$$\delta E = \int \mathrm{d}\Omega \cdot \left(-Ve + \frac{\mathrm{d}\varepsilon(n)}{\mathrm{d}n}\right)\delta n = 0; \tag{4}$$

hierin können wir die Ableitung von ε nach n mit Hilfe von (2b) und (2d) ermitteln:

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}n} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\lambda_0}\Big/\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda_0} = mc^2 \cdot \left(\sqrt{1 + \left(\frac{h}{mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda_0^2}} - 1\right); \tag{4a}$$

aus (4) und (4a) erhalten wir nun durch Quadrieren:

$$1 + \left(\frac{h}{mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} = \left(1 + \frac{eV}{mc^2}\right)^2$$

und wenn wir mit Hilfe von (2b) λ_0 durch n ersetzen, folgt

$$n^{2/3} = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{mc}{h}\right)^2 \cdot \left(\left[1 + \frac{eV}{mc^2}\right]^2 - 1\right). \tag{5}$$

Hieraus ergibt sich, bei Berücksichtigung der Poissonschen Gleichung $\Delta V = 4\pi n \cdot e$, die Gleichung (1).

---

[1]) Wegen des Faktors $^1/_2$ vgl. W. Lenz, l. c. § 2.
[2]) Vgl. W. Lenz, l. c. § 2.

§ 2. Abschätzung der relativistischen Korrektur an der Thomas-Fermi-Verteilung.

Von der nichtrelativistischen Fermigleichung, die sich aus (1) durch den Grenzübergang $c \to \infty$ ergibt:

$$\Delta V_0 = \frac{\varkappa}{e^{1/2}\, a_H^{3/2}} V_0^{3/2}, \tag{6}$$

unterscheidet sich (1) nur durch den Faktor $(1 + eV/2mc^2)^{3/2}$. Dieser wird für solche Abstände vom Kern wesentlich, wo die potentielle Energie eines Elektrons eV vergleichbar wird mit seiner Ruhenergie mc^2. Nehmen wir an, daß dies bei solchen Entfernungen vom Kern eintritt, bei denen das Kernpotential noch das Coulombpotential Ze/r ist — es zeigt sich sogleich, daß diese Annahme für schwere Atome zulässig ist —, und ersetzen wir V näherungsweise durch das Kernpotential, so erhalten wir für den Radius, bei dem $eV \sim mc^2$ wird:

$$r \sim Z r_0 \text{ mit } r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2{,}8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}. \tag{7}$$

Für schwere Atome ($Z \sim 10^2$) liegt also r weit außerhalb des Bereichs, in dem Abweichungen vom Coulombpotential auftreten.

Bei der Integration über die unrelativistische Fermiverteilung[1]) ergibt sich, daß im nichtrelativistischen Fermiatom die innerhalb der Kugel vom Radius $r = Zr_0$ vorhandene Ladung nur einen geringen Bruchteil eines Elektrons beträgt[2]). Wir wollen nun untersuchen, ob — bei sinnvollen Annahmen über das Kernpotential — sich auf Grund von (1) im relativistischen Falle eine wesentlich größere Ladung in der nächsten Umgebung des Kernes befindet[3]).

---

[1]) —, bei deren Berechnung Thomas und Fermi für den Kern bis $r = 0$ Coulombpotential annahmen, ohne daß dadurch Schwierigkeiten entstanden, da die rechte Seite von (6) wegen der niedrigen Potenz $^3/_2$ nur schwach unendlich wird —.

[2]) Die im unrelativistischen Fermiatom innerhalb $r = Zr_0$ vorhandene Ladung beträgt nach (6) und (7):

$$\int_{r=0}^{Zr_0} \frac{\Delta V}{4\pi}\, \mathrm{d}\Omega < \frac{\varkappa}{e^{1/2}\, a_H^{3/2}} \int_0^{Zr_0} \left(\frac{Ze}{r}\right)^{3/2} r^2\, \mathrm{d}r = e \cdot \frac{2}{3}\varkappa \cdot \left(Z^2 \cdot \frac{r_0}{a_H}\right)^{3/2} < \frac{e}{4} \cdot \left(\frac{Z}{100}\right)^3,$$

d. h. — auch bei schweren Atomen — nur einen geringen Bruchteil eines Elektrons.

[3]) Der Versuch von Vallarta und Rosen (l. c.), durch näherungsweise numerische Integration von (1) die relativistische Ladungsverteilung zu ermitteln, basiert auf einer Reihenentwicklung von (1) nach Potenzen von $eV/2mc^2$, bei Vernachlässigung der quadratischen und höheren Glieder. Dies ist natürlich

Zu diesem Zweck führen wir die am Fermiatom anzubringende Korrektion explizit ein durch den Ansatz:

$$V = V_0 + V_1; \quad \Delta V = \Delta V_0 + \Delta V_1, \tag{8}$$

worin V_0 die nichtrelativistische Potentialverteilung angibt, die der Gleichung (6) genügt. V_0 ist von Fermi[1]) tabelliert worden. Es zeigt sich, daß man für $r \leqq Z r_0 \sim 10^{-11}$ cm V_0 durch das Kernpotential Ze/r ersetzen kann. Für ΔV_1 gilt die Normierungsbedingung:

$$\int \Delta V_1 \cdot \mathrm{d}\Omega = 0. \tag{8a}$$

ΔV_1 können wir, ebenso wie das Fermiatom, kugelsymmetrisch annehmen; daher läßt sich, wie aus der Elektrostatik bekannt, das Potential V_1, das am Orte $r = \xi$ durch ΔV_1 erzeugt wird, darstellen als:

$$-V_1(\xi) = \frac{1}{\xi}\int_0^{\xi} \Delta V_1 r^2 \,\mathrm{d}r + \int_{\xi}^{\infty} \frac{\Delta V_1}{r} r^2 \,\mathrm{d}r. \tag{8b}$$

Schließlich wollen wir die Annahme machen — die, wie sich unten ergibt, bei vernünftigen Annahmen über das Kernpotential mit der Gleichung (1) verträglich ist —, daß die am Fermiatom anzubringende Korrektion nicht etwa von der Art ist, daß die ganze Elektronenwolke in einen kleinen Bereich zusammengezogen würde. Mit Rücksicht auf (8a) können wir diese Annahme so formulieren, daß die zwischen irgend zwei Radien r_1 und r_2 vorhandene zusätzliche Ladung klein gegen Ze sein soll:

$$\left| \int_{r_1}^{r_2} \Delta V_1 r^2 \,\mathrm{d}r \right| \ll Ze; \; r_1 \text{ und } r_2 \text{ beliebig}, \tag{8c}$$

Da wir den Betrag des zweiten Terms von (8b) vergrößern würden, wenn wir im Integral den Nenner durch ξ ersetzten, können wir mit Rücksicht auf (8c) schließen, daß

$$|V_1(\xi)| \ll \frac{Ze}{\xi}. \tag{8d}$$

---

in dem hauptsächlich interessanten Gebiet $r < Z r_0$, in dem $eV/2mc^2 > 1$ ist, nicht zulässig. Dementsprechend liefert auch die von Vallarta und Rosen angegebene Lösung falsche Werte für den Ladungsverlauf und erfüllt auch nicht näherungsweise die Gleichung (1), wie a. a. O. ausführlicher besprochen wird (H. Jensen, Phys. Rev., im Erscheinen).

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; vgl. auch L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1926; V. Bush u. S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

Für kleine Radien, für die V_0 praktisch mit dem Kernpotential identisch ist, ist demnach:

$$V_1 \ll V_0 \text{[1]}. \tag{9}$$

Wir können deshalb (8) in (1) einsetzen und nach Potenzen von V_1/V_0 entwickeln. Mit Rücksicht auf (6) erhalten wir so die Näherungsgleichung:

$$\Delta V_1 = \frac{\varkappa}{e^{1/2}\, a_H^{3/2}} V_0^{3/2}\left[\left(\left[1+\frac{e V_0}{2 m c^2}\right]^{3/2}-1\right)\right.$$
$$\left. + \frac{V_1}{V_0}\cdot\frac{3}{2}\left(1+\frac{e V_0}{2 m c^2}\right)^{1/2}\left(1+\frac{e V_0}{m c^2}\right)+\cdots\right] \tag{10}$$

Wegen (9) ist bei kleinen Radien ($r < Z r_0$), für die $e V_0/2 m c^2 > 1$ ist, der erste Summand groß gegen den zweiten. Die Zusatzladung ΔV_1 ist hier allein durch V_0, das hier praktisch das Kernpotential ist, bestimmt. Jedoch nimmt der erste Summand bei größeren Radien ($r > Z r_0$) wegen der Differenz $(1 + e V_0/2 m c^2)^{3/2} - 1$ sehr schnell ab, so daß er bald von der Größenordnung des zweiten wird, der bei größeren Radien in erster Näherung das Glied $e V_0/m c^2$ nicht enthält. Da nun nach (10) ΔV_1 bei kleinen Radien positiv und daher nach (8b) V_1 negativ ist, muß ΔV_1 das Vorzeichen wechseln, wenn der zweite Summand dem Betrag nach gleich dem ersten wird. Dieser Vorzeichenwechsel steht in Übereinstimmung mit der Normierungsforderung (8a), der Radius, bei dem er eintritt, möge $\bar{r}$ heißen.

Ein Maß für die Größe der Relativitätskorrektion ist demnach die zusätzliche Ladung, die zwischen $r = 0$ und $r = \bar{r}$ enthalten ist.

$$\int_{r=0}^{\bar{r}} \frac{\Delta V_1}{4\pi}\, \mathrm{d}\Omega = \int_{r=0}^{\bar{r}} \Delta V_1 \cdot r^2\, \mathrm{d}r. \tag{11}$$

Da nun aber ΔV_1, wie bei (10) besprochen, außerhalb $r = Z r_0$ schnell abnimmt, muß die Ladung zwischen $r = 0$ und $r = Z r_0$ von der gleichen Größenordnung sein wie (11). Deshalb können wir (11) ersetzen durch

$$\int_0^{Z r_0} \Delta V_1 \cdot r^2\, \mathrm{d}r. \tag{11a}$$

Dies Integral ist aber leicht abzuschätzen, da wir zwischen seinen Grenzen in (10) den zweiten Summanden fortlassen können und im ersten Summanden

[1]) Daß dann auch für größere Radien V_1 klein gegen V_0 sein muß, folgt aus (8a) und (8b) und der Tatsache, daß für große Radien die Gleichungen (1) und (6) übereinstimmen.

lediglich das Glied $(eV_0/2mc^2)^{3/2}$ beibehalten brauchen, d. h. (10) vereinfachen können zu:

$$\Delta V_1 \sim \sigma \cdot \frac{V_0^3}{e^2} \text{ mit } \sigma = \varkappa \cdot \left(\frac{e^2/2mc^2}{a_H}\right)^{3/2} = 1{,}6 \cdot 10^{-7} \qquad (11\,\text{b})$$

gültig für $r < Zr_0$.

Um nun aus (11a) und (11b) die zwischen $r = 0$ und $r = Zr_0$ befindliche Ladung berechnen zu können, müssen wir eine Annahme über das Kernpotential machen, mit dem in diesem Gebiet das Fermipotential V_0 praktisch übereinstimmt [vgl. Text bei (8)].

Aus der Theorie der radioaktiven Prozesse weiß man, daß das Kernpotential vom Typus der ausgezogenen Kurve in der Fig. 1 ist. Bei großen Radien ist es das Coulombpotential Ze/r. Bei einem Radius a von der Größenordnung

$$a \sim 10^{-13}\,\text{cm}^1) \qquad (12)$$

biegt es nun. Der Verlauf bei kleineren Radien ($r < a$) läßt sich nicht genau angeben.

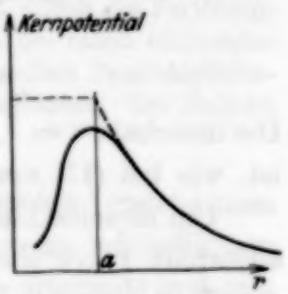


Fig. 1.

Gemäß (11b) erhalten wir daher eine obere Grenze für ΔV_1, wenn wir V_0 durch den punktierten Kurvenzug der Fig. 1 ersetzen, d. h. für V_0 bis $r = a$ Coulombsches Potential und bei $r \leqq a$ den konstanten Wert $V_0 = Ze/a$ annehmen.

Vielleicht ist es sinnvoller, die Elektronen nicht weiter als bis auf die Entfernung $r \sim e^2/mc^2 = r_0$ in den Kern „eindringen" zu lassen, d. h. $\Delta V = 0$ zu setzen für $r \leqq r_0$.

Beide Annahmen liefern jedoch, da a von der gleichen Größenordnung ist wie r_0 [vgl. Gleichung (12) und (7)], im wesentlichen dasselbe Ergebnis. Denn bei der ersten Annahme ($V = Ze/a$ für $r < a$,) folgt, daß zwischen $r = 0$ und $r = a \sim r_0$ nach (11b) nur die Ladung

$$e \cdot \sigma \cdot \frac{Z^3}{a^3} \int_0^a r^2\,dr = e \cdot \frac{\sigma}{3} Z^3 \sim e \cdot \tfrac{1}{3} \cdot 10^{-7} Z^3 \qquad (13)$$

enthalten ist, d. h. selbst bei den schwersten Atomen wesentlich weniger als ein zehntel Elektron.

---

[1]) Wie sich unten zeigt, ist die genaue Angabe von a für eine Abschätzung der relativistischen Ladungskorrektion unwesentlich [Gleichung (14)], da die Zusatzladung sich wie $\log(1/a)$ verhält. Eine Schwankung von a um eine Zehnerpotenz bedeutet also für die — ohnehin kleine — Zusatzladung nur eine Unsicherheit um einen Faktor 2. Bei größerem a ist die Zusatzladung geringer.

Der Verlauf des Kernpotentials innerhalb der Umkehrstelle a ist also — wenn er nur nicht Coulombsch unendlich wird — ziemlich belanglos. Wir können uns daher darauf beschränken, die zwischen $r = r_0 \sim a$ und $r = Z r_0$ enthaltene Ladung abzuschätzen. Nehmen wir für V_0 zwischen diesen Grenzen den punktierten Kurvenzug der Fig. 1 an, so erhalten wir für die gesuchte Ladung nach (11b):

$$e \cdot \sigma \cdot Z^3 \int_{r_0}^{Z r_0} \frac{\mathrm{d}r}{r} = e \cdot \sigma \cdot Z^3 \log Z = e \cdot Z^3 \cdot \log Z \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-7}. \qquad (14)$$

Da für schwere Kerne $\log Z$ etwa gleich 5 ist, beträgt demnach die

$$\left.\begin{array}{r} \text{innerhalb } r \leqq Z r_0 \text{ vorhandene Ladung} \\ \text{etwa} \quad e \cdot Z^3 \cdot 10^{-6}, \\ \text{also stets weniger als ein Elektron.} \end{array}\right\} \qquad (15)$$

Die innerhalb $r = \bar{r}$, wo ΔV_1 das Vorzeichen wechselt, vorhandene Ladung ist, wie bei (11) erwähnt, von der gleichen Ordnung wie (15).

Um dieselbe Ladung muß dann nach (8a) die relativistische Verteilung außerhalb $r = \bar{r}$ die Fermiverteilung insgesamt unterschreiten [vgl. oben den Text zwischen den Gleichungen (10) und (11a)].

Da alle diese Beträge kleiner sind als ein Elektron, ist nachträglich die Annahme (8c) gerechtfertigt.

Das Ergebnis (15) ist als eine grobe Schätzung der relativistischen Korrektion der Fermiverteilung anzusehen. Im Detail dürfte der relativistische Verlauf kaum anders als durch numerische Integration von (10) zu erhalten sein; nur soweit näherungsweise der zweite Term in (10) gestrichen werden kann, läßt sich aus (10) ohne Integration die relativistische Verteilung ablesen. Die numerische Integration von (10) läßt sich nicht universell ausführen, da Z sich nicht durch Einführung passender Einheiten aus (10) beseitigen läßt, wie es bei der nichtrelativistischen Gleichung (6) möglich war. Die numerische Integration würde daher höchst mühsam sein, sie ist jedoch — da die Schätzung (14) bzw. (15) ergibt, daß die relativistische Korrektion im Gesamtbetrag klein ist — nur von geringem Interesse.

Hamburg, Institut für theoretische Physik, März 1933.

Untersuchungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrische Überschlagsfestigkeit von Isolatoren[1]).

Von **Ernst Hippauf** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1933.)

Es wird der Einfluß der Gasfeuchtigkeit auf die Überschlagsfestigkeit von Porzellan- und Bakelitisolatoren in verschiedenen Gasen untersucht. Selbst bei verschwindender Gasfeuchtigkeit wird die Durchschlagsspannung des reinen Gases nicht erreicht. — An vorher stark getrockneten Porzellanisolatoren ergibt sich in feuchter Luft ein allmähliches Abnehmen der Überschlagspannung. An Bakelit war eine Veränderung der Überschlagsfestigkeit durch die Feuchtigkeit nicht erkennbar. Aus dem Verhalten der Isolatoren bei rasch hintereinanderfolgenden Überschlägen wird geschlossen, daß bei Porzellan Feuchtigkeitsanlagerungen die Überschlagsfestigkeit weitgehend beeinflussen, bei Bakelit dagegen nicht.

1. Die Erscheinung des Überschlages. Unter Überschlag versteht man jenen Entladungsvorgang, der sich bei steigender Spannung schließlich in oder an der Trennschichte zwischen festem Dielektrikum einerseits und gasförmigem oder flüssigem Isolator andererseits vollzieht. Es ist seit langem bekannt, daß die Überschlagsfestigkeit dieser Trennschicht kleiner ist als die Durchschlagsfestigkeit einer gleichlangen Strecke des festen Körpers, des homogenen Gases oder der homogenen Flüssigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung ist jedoch noch nicht aufgeklärt. Zunächst suchte man sie durch eine Vergrößerung der Oberflächenleitfähigkeit des festen Körpers zu erklären, welche infolge von Adsorption von Staub und Feuchtigkeit zustande käme. Die Überschlagspannung wäre demnach also innerhalb gewisser Grenzen keine Materialkonstante des festen Körpers.

Die ersten systematischen Versuche zur Überprüfung dieser Anschauungen stammen von A. Schwaiger[2]), der auf Grund von Überschlagsversuchen an verschiedenen Isolatoren in Luft fand, daß das Material des festen Dielektrikums auf die Erscheinungen des Überschlages längs der Trennschichte von geringer Bedeutung sein dürfte. Schwaiger stellte auf Grund seiner Versuche sogar die Hypothese auf, daß der Überschlag nur ein Durchschlag durch das Gas sei. Vergleicht man aber diese, von ihm

[1]) Der vorliegende Bericht ist ein Auszug aus den Meßergebnissen einer Untersuchung, die im Jahre 1929 ausgeführt wurde.

[2]) A. Schwaiger, Elektrische Festigkeitslehre. Berlin, Julius Springer, 1925. — Die Durchschlagsfestigkeit des Porzellans, Elektrot. ZS. **43**, 875, 1922. — Über die Entladungsvorgänge auf Isolatoren. Mitt. d. Porz.-Fabr. Phil. Rosenthal.

aufgestellte Hypothese mit seinen Versuchsergebnissen, so fällt auf, daß die erzielten Überschlagspannungen längs der Trennschichte kleiner sind als die Durchschlagspannungen für eine gleichlange Luftstrecke, daß also ein reiner Luftdurchschlag doch nicht vorliegt. In Widerspruch mit der Anschauung Schwaigers steht ferner die von ihm gemachte Beobachtung, daß die Überschlagspannung von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist. Die Durchschlagsfestigkeit der Luft ist hingegen von der Feuchtigkeit in weiten Grenzen nahezu unabhängig[1]).

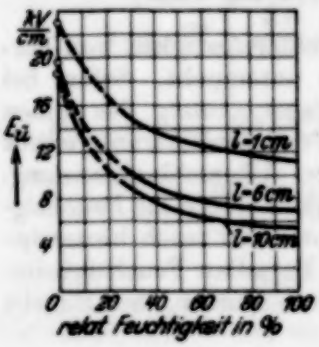


Fig. 1.

Diese Widersprüche waren Schwaiger nicht unbekannt und er erklärte sie durch einen infolge der Feuchtigkeit auftretenden Nebeneffekt. Lediglich durch Extrapolation seiner Meßergebnisse von 30% relativer Luftfeuchtigkeit bis 0% folgerte er, daß bei abnehmender Feuchtigkeit schließlich die Spannung des reinen Luftdurchschlages erreicht werde (vgl. Fig. 1).

Nach Schwaiger erzeugt die Feuchtigkeit eine Wasserhaut an der Oberfläche der Isolatoren. Für die Divergenzen der Versuchsergebnisse wird die Form der Wasseranlagerung (unregelmäßige Flecke bei benetzbaren bzw. Tropfenbildung bei nicht benetzbaren Körpern) verantwortlich gemacht.

Die Versuche Schwaigers erschienen als eine feste Stütze seiner Theorie nicht ausreichend, da die Extrapolation auf den Feuchtigkeitsgehalt 0% durch nichts gerechtfertigt ist. Durch die im folgenden beschriebenen Experimente sollte nun der Versuch gemacht werden, die Frage des Überschlages etwas zu klären.

Die verwendete Versuchsanordnung lehnt sich an die Schwaigers an. Der von ihm bloß extrapolierte Bereich zwischen 0 und 30% relativer Luftfeuchtigkeit wurde jedoch tatsächlich untersucht. Um sich von speziellen Verhältnissen möglichst frei zu machen, wurde ferner der Einfluß des Gases selbst untersucht. Außerdem wurde die Überschlagspannung auch in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der feuchten Luft auf den vorher getrockneten Probekörper untersucht.

2. Versuchsanordnung. Die Überschläge wurden längs glasierten Porzellanzylindern von 20 mm Durchmesser und 12 mm Höhe erzeugt, die die Porzellanfabrik Merkelsgrün in freundlicher Weise zur Verfügung stellte.

[1]) Vgl. diesbez. W. O. Schumann, Der elektrische Gasdurchbruch. Berlin, Julius Springer, 1923.

Die Zylinder wurden für einige Versuche mit Bakelitlack bestrichen verwendet. Sie wurden in die Mitte einer Plattenfunkenstrecke gebracht, deren Durchmesser (100 mm) im Verhältnis zur Plattendistanz (12 mm) groß genug war, um in der näheren Umgebung des Zylinders ein homogenes elektrisches Feld zu gewährleisten (vgl. Fig. 2). Die Funkenstrecke war in einem Glasrezipienten untergebracht. Das Gas wurde vor dem Einlassen in den Rezipienten durch eine Trocken- und Staubreinigungsanlage geleitet. Mit dem Rezipienten in Verbindung waren ein Quecksilberbarometer für normale Drucke, ein Manometer für niedrigen Druck, sowie ein Taupunkthygrometer mit Silberspiegel und Ätherkühlung. Im Rezipienten befand sich ferner ein Thermometer zur Messung der Gastemperatur. Die Hochspannung lieferte ein Einphasentransformator (115/20700 Volt, 1 kVA), dessen Primärspannung durch einen Drehtransformator (40 bis 180 Volt) stetig geändert werden konnte (vgl. Fig. 3). Die Frequenz betrug 50 Hertz. Mit Hilfe eines Oszillographen wurde festgestellt, daß bei allen Rotorstellungen des Spannungsreglers keine Oberwelle wesentlich hervortrat.

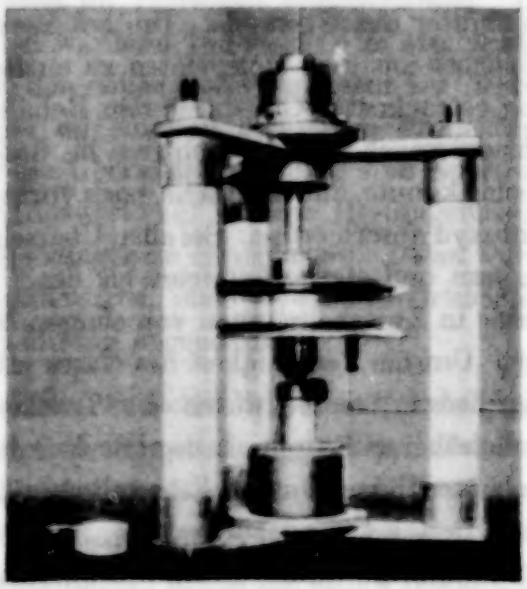


Fig. 2.

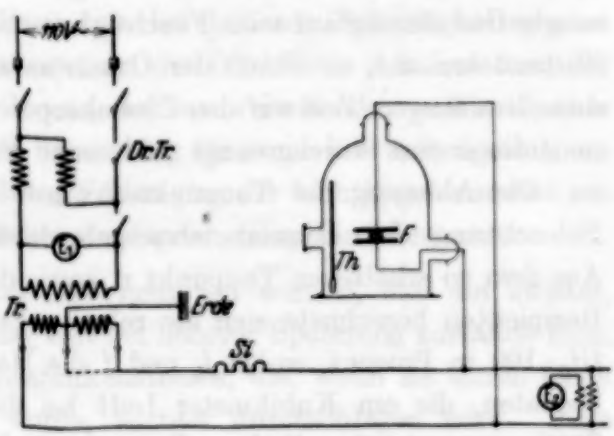


Fig. 3.

Versuche. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Nachdem die Probekörper mehrere Stunden in einem Exsikkator im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet worden waren, wurden sie rasch in der Funkenstrecke justiert und diese unter den Rezipienten gebracht. Um dem

Inhalt des Rezipienten möglichst alle Feuchtigkeit zu entziehen, wurde der Rezipient, in dem sich eine flache Schale mit Phosphorpentoxyd befand, evakuiert. Sodann wurde die Zimmerluft bzw. das zu untersuchende Gas in sehr langsamem Strom durch die bereits erwähnte Trocknungsanlage zugeleitet. Dieselbe bestand aus einem Chlorcalciumrohr, zwei mit Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen, zwei Phorphorpentoxydröhren und einem Staubfilter aus Glaswolle. Um bei Versuchen mit reinen Gasen Luftreste möglichst aus dem Rezipienten zu entfernen, wurde ungefähr eine Stunde lang getrocknetes Gas durch den Behälter durchgeleitet. Der erste Überschlagsversuch erfolgte nach zwei bis drei Tagen, da erst dann angenommen werden konnte, daß sämtliche, noch vorhandene Feuchtigkeit vom Phosphorpentoxyd absorbiert sei. Bei allen Überschlagsversuchen wurde die Spannung langsam und stetig gesteigert bis der Überschlag eintrat. Jeder Versuch wurde in Zwischenräumen von einigen Minuten sechs- bis zehnmal wiederholt. Um die Feuchtigkeit des Gases etwas zu erhöhen, wurde es in etwas schnellerem Strome durch die Trockenanlage geleitet. Zur Erzielung noch höherer Feuchtigkeitsgrade wurde es direkt durch den Staubfilter bzw. durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser eingelassen.

Bestimmung des Feuchtigkeitsgrades. Die Messung der relativen Luftfeuchtigkeit wurde mit einem Taupunkthygrometer vorgenommen. Dasselbe befand sich in einem Glasgefäß, durch welches das aus dem Rezipient gesaugte Gas strömte. Bei der Messung wurde das durch den Rezipient gesaugte Gas ständig auf seine Feuchtigkeit untersucht. War ein gewünschter Zustand erreicht, so wurde der Gasstrom abgestellt, um die Feuchtigkeit desselben längere Zeit auf den Probekörper wirken zu lassen. Dann wurde neuerdings Gas durchgesaugt und seine Feuchtigkeit gemessen.

Die Ablesung des Taupunktes wurde im verdunkelten Zimmer, bei Beleuchtung des Hygrometerspiegels durch eine Lampe vorgenommen. Aus dem so erhaltenen Taupunkt τ, sowie der Temperatur t im Innern des Rezipienten berechnete sich die relative Feuchtigkeit aus dem Verhältnis $f/f_0 \cdot 100$ in Prozent, wobei f_0 und f die Mengen Wasserdampf in Gramm bedeuten, die ein Kubikmeter Luft bei den Temperaturen t und τ im Sättigungszustand enthält. Das zu τ gehörige f wurde noch mit dem Korrektionsfaktor

$$\frac{273 + \tau}{273 + t}$$

multipliziert, der den Einfluß der Verdichtung der Luft an der kalten Taufläche berücksichtigt. Die Werte f und f_0 wurden dem Handbuch der Physik von Kohlrausch, 14. Aufl., entnommen. Die Taupunktmessungen wurden

vor und nach jeder Serie von Überschlagsversuchen ausgeführt, wobei die Werte vor und nach der elektrischen Messung nur sehr wenig voneinander abwichen.

Um einen etwaigen Einfluß von Bestrahlung auf die Überschlagspannung nachzuweisen, wie er beim Luftdurchschlag vorhanden ist, wurden die Messungen teils im Dunkeln, teils im Tageslicht vorgenommen. Der Luftdruck im Innern des Rezipienten war zum Teil gleich dem atmosphärischen Druck, zum Teil wurde er (bei den reinen Gasen) konstant auf 760 mm Hg gehalten. Bei den Messungen an ein und demselben Probekörper schwankte er sehr wenig. Da aber die Überschlagspannung vom Luftdruck beeinflußt wird, wurden die Spannungswerte auf 760 mm Hg umgerechnet, um einen Vergleich der einzelnen Messungen zu ermöglichen. Dabei wurde, in Anbetracht der geringen Schwankungen, nach Peek Proportionalität zwischen Druck und Überschlagspannung angenommen.

Versuchsergebnisse. In Luft konnten zunächst bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 100% die von Schwaiger an Porzellan gefundenen Ergebnisse bestätigt werden. Die experimentell gefundenen Überschlagswerte bei Gasfeuchtigkeiten unter 30% zeigten hingegen keine Übereinstimmung mit den von Schwaiger extrapolierten Werten der Überschlagspannung[1]).

Die Überschläge erfolgten zumeist in Form von Lichtbogen, seltener in Form von Gleitfunken. Besonders bei höheren Feuchtigkeitsgraden zeigte sich oft ein Glimmlichtmantel an der Oberfläche des Isolators, der nicht immer gleichmäßig verteilt war, sich ausbreitete oder wanderte, aber regelmäßig nach jedem erfolgten Überschlag für kurze Zeit verschwand, um sich aufs neue zu bilden. In solchen Fällen ging der Lichtbogen zumeist aus dem an einer Stelle immer stärker werdenden Glimmantel hervor.

Als besonders auffällig soll hervorgehoben werden, daß ein zweiter, unmittelbar folgender Überschlag erst bei höherer Spannung zustande kam, ganz im Gegensatz zu einer Gasfunkenstrecke, die, wenn sie durch einen Durchschlag bereits ionisiert wurde, leichter durchschlagen wird. Jene Versuchswerte, auf die sich diese Bemerkung bezieht, wurden bei der Berechnung der Mittelwerte übergangen.

Die analogen Untersuchungen an Bakelitlack zeigten eine sehr große Unempfindlichkeit dieses Materials gegen die Feuchtigkeit. Die bei etwa 0% erhaltenen Werte der Überschlagspannung, welche ungefähr die gleichen

[1]) Siehe Diagramm Fig. 4 und 5.

waren wie beim Porzellan, blieben im ganzen Feuchtigkeitsbereiche bis nahezu 100%, fast unverändert[1]).

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, waren die Ergebnisse der einzelnen Versuche wesentlich regelmäßiger als beim Porzellan; der Überschlag erfolgte fast durchweg als Lichtbogen und auch die oben erwähnten Glimm-

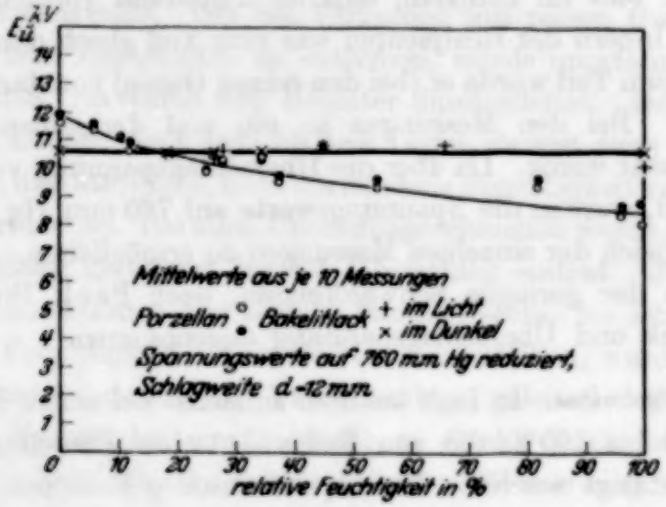


Fig. 4.

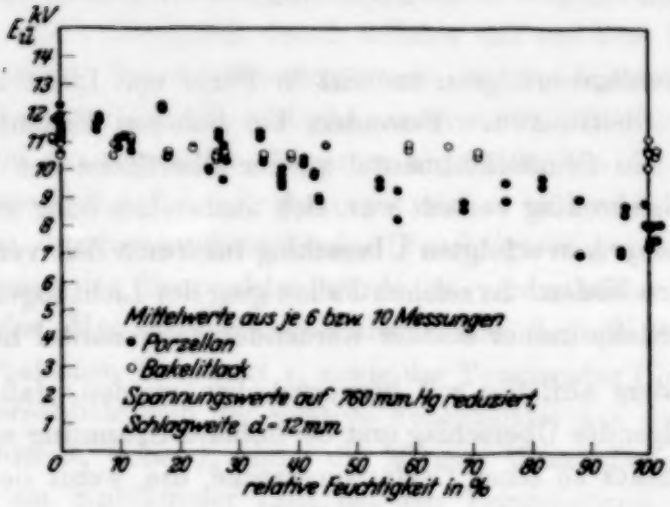


Fig. 5.

erscheinungen an der Zylinderoberfläche waren seltener und schwächer. In Fig. 5 sind die Werte aller im Rahmen dieser Arbeit gemachten Versuche an Porzellan und Bakelitlack in Luft eingetragen. Sie lassen deutlich das verschiedenartige Verhalten dieser Materialien in feuchter Atmosphäre erkennen.

[1]) Siehe Diagramm Fig. 4 und 5.

Ein Einfluß von Bestrahlung auf die Höhe der Überschlagspannung konnte bei keinem der Versuche eindeutig nachgewiesen werden, was aber die Folge der Schirmwirkung des Rezipienten sein kann.

Versuchsergebnisse in reinen Gasen. Um einen Einfluß des Gases auf die Höhe der Überschlagspannung festzustellen, wurden die oben angeführten

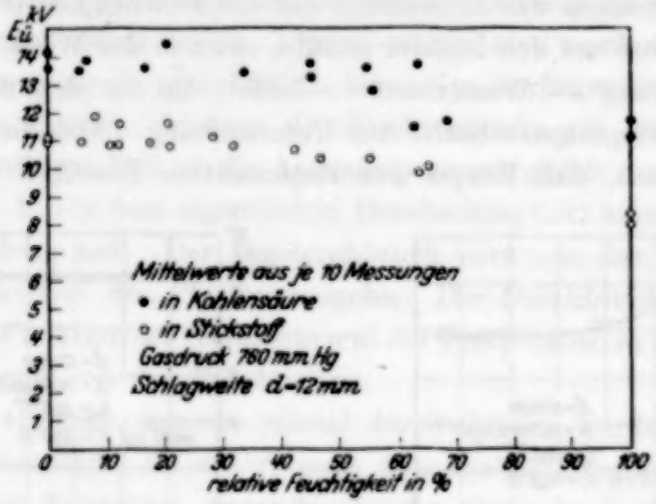


Fig. 6.

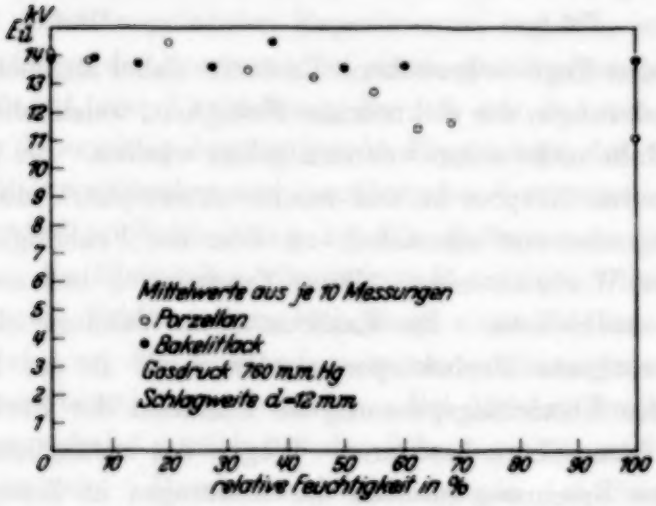


Fig. 7.

Versuche mit Stickstoff und Kohlensäure an Stelle von Luft wiederholt. Die Überschlagspannung ist in Kohlensäure durchwegs um etwa 3 kV höher als in Stickstoff und in Luft. Die Art der Abhängigkeit der Überschlagspannung von der relativen Feuchtigkeit ist jedoch bei allen drei Gasen nahezu die gleiche. Vergl. Diagramm Fig. 5 und 6.) Der Überschlag erfolgte fast durchweg in Form eines Lichtbogens. Glimmerscheinungen an der Isolatoroberfläche zeigten sich sehr selten und nur schwach. Der

Unterschied des Spannungsverlaufs zwischen Bakelit und Porzellan war auch in Stickstoff und Kohlensäure derselbe wie in Luft (siehe beispielsweise Diagramm Fig. 7).

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Einwirkungsdauer der feuchten Atmosphäre mit der Überschlagspannung. Aus den bisher angeführten Versuchen war zu ersehen, daß die Feuchtigkeit des Gases einen gewissen Einfluß auf den Isolator ausübt, etwa in der Weise, daß sich eine Wasseranlagerung — Wasserhaut — bildet, die für den Stromübergang günstigere Bedingungen schafft. Aus Untersuchungen über die Wasserhaut[1]) ist nun bekannt, daß Körper zur Regeneration derselben lange Zeit —

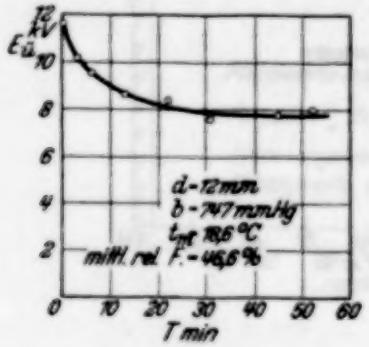


Fig. 8.

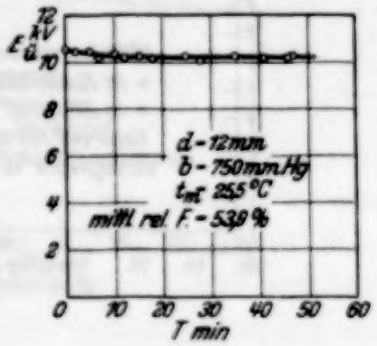


Fig. 9.

Stunden, ja sogar Tage — brauchen. Es durfte daher angenommen werden, daß die Veränderungen der elektrischen Festigkeit, welche die Feuchtigkeit bewirkt, ebenfalls nicht sofort vor sich gehen würden. Bei Hineinbringen eines getrockneten Körpers in eine feuchte Atmosphäre müßte die Überschlagspannung also erst allmählich zu dem der Feuchtigkeit des Gases entsprechenden Werte absinken. Diese Erscheinung ließ sich in der Tat experimentell nachweisen. Im Exsikkator im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Probekörper wurden rasch in der Funkenstrecke justiert und die Überschlagspannung als Funktion der Einwirkungsdauer der feuchten Atmosphäre bestimmt. Wegen des anfänglich sehr raschen Abklingens der Spannung mußten die Messungen in Zimmerluft vorgenommen werden, da der Einbau in den Rezipienten zu zeitraubend gewesen wäre. Diese Versuche ergaben nun an Porzellan ein Absinken der Spannung auf einen Endwert, der dem bei der gleichen Luftfeuchtigkeit aus den vorerwähnten Versuchsreihen gefundenen Spannungswerte entsprach und der bei den meisten Experimenten nach ungefähr 30 bis 45 Minuten erreicht wurde (vgl. Fig. 8).

[1]) l. c. Siehe weiter: E. Cohnstedt, Beobachtungen über die Wasserhaut; Wachsmuth 1912.

Bakelitlack zeigte auch hier keinerlei Veränderungen der Überschlagspannung durch die Feuchtigkeit (s. Fig. 9).

3. Deutung der Versuche. Vergleiche zwischen Überschlag und Gasdurchschlag. Die Abhängigkeit der Überschlagsfestigkeit von der Feuchtigkeit einerseits und von dem Material des Probekörpers andererseits zeigt, daß es sich bei der Erscheinung des Überschlages keineswegs um einen reinen Gasdurchbruch handeln kann. Darauf weisen aber noch eine Reihe von Abweichungen vom Gasdurchbruch hin. Im vorliegenden Fall besteht zwischen den Plattenelektroden der Funkenstrecke ein homogenes Feld. In einem derartigen Fall ist die Anfangsspannung gleich der Durchbruchsfeldstärke, d. h. vor dem eigentlichen Durchschlag tritt keine Glimm- oder Büschelentladung auf. Der Gasdurchbruch wird von der Stoßionisation eingeleitet, die von den Platten ausgeht. Die Durchbruchsfeldstärke ist lediglich eine Funktion der Gasdichte und der Temperatur, in weiten Grenzen aber unabhängig von der Feuchtigkeit.

Ist eine Gasfunkenstrecke einmal durchschlagen worden, so kommen weitere Durchschläge, die sofort nach dem ersten Durchschlag erfolgen, bei niedrigerer Spannung zustande, da der Gasraum noch ionisiert ist. Vergleicht man nun mit dem Gesagten die Erscheinungen, die sich bei den in dieser Arbeit angeführten Experimenten ergaben, so fällt in erster Linie das Ansteigen der Spannung bei einem unmittelbar folgenden Überschlagsversuch auf, eine Abweichung, die sich nur dadurch erklären läßt, daß eine den Überschlag begünstigende Eigenschaft des festen Körpers durch den Elektrizitätsübergang vorübergehend zerstört wurde. Eine weitere merkwürdige Erscheinung ist das Auftreten eines Glimmantels am Porzellan. An Elektroden allgemeiner Form tritt Glimmen nur dort stabil auf, wo die Feldverteilung sich längs einer Feldlinie ändert. Das Glimmen ist also an das Vorhandensein eines inhomogenen Feldes oder aber auch einer Raumladung gebunden. Bei der Art der gewählten Versuchsanordnung scheint zunächst weder Inhomogenität noch Raumladung die Ursache zu sein. Durch das Vorhandensein des Porzellanzylinders allein erleidet das homogene Feld keine Störung, da die Trennfläche der beiden Dielektrika in die Richtung der Kraftlinien fällt. Auch ein Auftreten unregelmäßig verteilter Raumladungen längs dieser Trennschichte läßt sich aus dem Vorhandensein des Isolators allein ebenfalls nicht erklären.

Dennoch scheinen zwei Tatsachen dafür zu sprechen, daß alle diese Erscheinungen mit Vorgängen in der Oberfläche des festen Dielektrikums zusammenhängen. Als erste sei der Verlauf der Überschlagspannung in dem Bereich zwischen 0 und 30% relativer Feuchtigkeit angeführt: Auch nahe

bei 0% relativer Feuchtigkeit liegen die Werte der Überschlagspannung unter dem Werte der Durchbruchsspannung für ein homogenes Luftfeld. Es ist daraus zu ersehen, daß auch bei praktisch trockenem Gas ein den Überschlag längs der Trennfläche begünstigender Faktor vorhanden ist, da der Überschlag immer an der Zylinderoberfläche erfolgte. Noch deutlicher aber weist das Verhalten der Überschlagspannungen in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der feuchten Luft auf Veränderungen der Isolatoroberfläche hin (vgl. Diagramm Fig. 8). Es konnte festgestellt werden, daß die Bedingungen für das Zustandekommen eines Überschlages günstiger wurden, je länger sich der vorher getrocknete Versuchskörper in der feuchten Atmosphäre befand. Auch bei diesen Versuchen konnte die bereits a. a. O. erwähnte Beobachtung gemacht werden, daß von zwei unmittelbar aufeinander folgenden Überschlägen, der zweite bei höherer Spannung erfolgte als der vorhergehende. Wurde dieselbe Spannung wieder eingeschaltet und konstant gehalten, so dauerte es einige Zeit (bis 15 Sekunden) bis der zweite Überschlag erfolgte. Dieses Verhalten kann als Beweis dafür angesehen werden, daß keine starke Ionisation der Gasstrecke eintritt, da sonst die Überschlagspannung beim unmittelbar folgenden Versuch kleiner sein müßte[1]). Daß auch nicht etwa Aufstäubungen des Elektrodenmaterials die Ursache des Absinkens der Überschlagspannung sind, beweisen die Versuche an Bakelitlack, die konstante Überschlagspannung ergaben (vgl. Diagramm Fig. 9).

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, einen Zusammenhang der Überschlagserscheinungen mit dem Phänomen der auf festen Körpern sich bildenden Wasserhaut festzustellen und die hier geschilderten Vorgänge zu erklären. Über die Eigenschaften dieser Anlagerung sind von Warburg, Ihmori, Cohnstedt und anderen ausführliche Untersuchungen angestellt worden[2]). Nach diesen Autoren können verschiedene Formen der Wasserhaut unterschieden werden, nämlich die temporäre, die permanente und die Vakuumwasserhaut. Die sogenannte temporäre Wasserhaut wird vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflußt. Sie verschwindet beim Dampfdruck Null (Eckert). Die sogenannte permanente Wasserhaut verschwindet im Vakuum bei gleichzeitiger Trocknung mit Phosphorpentoxyd (Cohnstedt). Die Vakuumwasserhaut verschwindet hingegen normalerweise auch im Hochvakuum nicht. Nach Pirani ist sie erst durch ein Elektronen-

[1]) Vgl. diesbezüglich: W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke von Gasen. Berlin, Julius Springer, 1923.

[2]) F. Eckert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **5**, 1924, Nr. 3; E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. **27**, 481, 1886; M. Pirani, ZS. f. Phys. **9**, 327—331, 1922, Ref. i. Phys. Ber. **4**, 238, 1923.

bombardement bei gleichzeitiger Erhitzung über 300°C zu entfernen. Weiter ist festgestellt worden, daß Materialien mit verdünnter Wasserhaut, diese in einiger Zeit regenerieren (Cohnstedt).

Bringt man nun diese Tatsachen mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit in Beziehung, so kann man zunächst folgern, daß sich bei normalem Druck und Trocknung mit Phosphorpentoxyd die Wasserhaut des Isolators also nur teilweise entfernen läßt. Sofern eine Anlagerung von Wasser also überhaupt einen Einfluß auf die Überschlagspannung hat, kann daher in diesem Zustande die Durchbruchsfeldstärke für reinen Gasdurchschlag nicht erreicht werden. Durch gleichzeitiges Evakuieren und Trocknen ist es möglich, einen weiteren Teil der Wasseranlagerung zu entfernen. Ihre Regeneration in feuchter Atmosphäre bei normalem Druck, muß sich — unter den oben gemachten Voraussetzungen — durch allmähliches Abfallen der Überschlagspannung äußern, was das Experiment auch ergeben hat.

Es bleiben noch die Glimmerscheinungen an den Isolatoroberflächen zu erklären, die bei der vorliegenden Versuchsanordnung zunächst gar nicht erwartet werden sollten. Daß die Erscheinung nicht die Folge von Unregelmäßigkeiten der Isolatoroberfläche ist, zeigt sich daran, daß sie nach Überschlägen verschwindet, um den Isolator herum wandern kann und vor allem, daß sie in hohem Grade von der Feuchtigkeit abhängt. Die Ursache der Glimmerscheinungen ist also wohl in der Anlagerung der Feuchtigkeit zu suchen. Bei benetzbaren Körpern wird sie unregelmäßig, vielleicht in Form von Wasserflecken erfolgen und diese können wohl eine Feldstörung verursachen, wie sie für das Auftreten von Glimmlicht nötig wäre, um so mehr, als die Leitfähigkeit des Wassers durch die bei elektrischen Entladungen in Luft stets auftretenden Stickoxyde nicht gering ist. Bei Lacken erfolgt die Anlagerung wahrscheinlich in regelmäßigerer Verteilung. Die — wenn auch sehr selten — an diesen Körpern beobachteten Glimmerscheinungen überzogen die Oberfläche gleichmäßig, was eine gewisse Stütze für die obige Annahme bilden würde.

Die Erhöhung der Überschlagsfestigkeit unmittelbar nach einem erfolgten Überschlag, sowie das gleichzeitige Fehlen der Glimmerscheinungen erklärt sich daraus, daß jede elektrische Entladung längs der Isolatoroberfläche wahrscheinlich eine weitgehende Zerstörung der Wasserhaut bewirkt, die allerdings nicht lange Zeit anhält.

Die in der Arbeit angeführten Versuche in Kohlensäure zeigen einen starken Einfluß des Gases. Dies spricht nicht gegen die bisher vorgebrachten Ansichten, da auch das Gas an der Bildung der Strombahn beteiligt ist.

Nur wird beim Überschlag im Gegensatz zum reinen Gasdurchbruch die Ionisation des Gasraumes nicht nur von den Plattenelektroden aus, sondern auch von den leitenden Wasseranlagerungen an der Isolatoroberfläche aus fortschreiten, da sich dort stärkere Felder ausbilden können. Welche der beiden Ionenlawinen sich früher ausbildet, die von den Elektroden oder die von der Oberfläche des Isolators ausgehende, hängt von der geometrischen Konfiguration ab. Der Ausgangspunkt der Ionisierung bestimmt aber auch das Verhalten des Systems bei verschiedener Luftfeuchtigkeit. Die Feuchtigkeit beeinflußt die Durchbruchsfeldstärke des Gases nicht, wenn der Gasdurchbruch aus der Glimmentladung heraus erfolgt, erhöht sie hingegen, wenn er aus der Büschelentladung heraus zustandekommt[1]). Die Stoßionisation ist nun in ihrer Wirkung vom Gas, d. h. von Druck und Dichte des Gases abhängig. Es muß daher auch beim elektrischen Überschlag das Gas, in dem er zustandekommt, einen Einfluß auf die Höhe der Überschlagspannung haben. Es müssen sich daher die Überschlagspannungen längs der Oberfläche eines Probekörpers in verschiedenen Gasen bei gleicher Feuchtigkeit ungefähr so verhalten, wie die entsprechenden Durchbruchsfeldstärken der Gase. Diese Erscheinung wurde an Kohlensäure und Stickstoff nachgewiesen. In Fig. 6 sind die Spannungen in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit in ein Diagramm eingetragen. Die Überschlagspannungen sind in Kohlensäure durchweg (um etwa 3 kV) höher als in Stickstoff. Ihr Verlauf ist aber in beiden Fällen derselbe.

Wie sich aus dem hohen Stickstoffgehalt der Luft erwarten läßt, ist zwischen reinem Stickstoff und Zimmerluft in bezug auf die Höhe der Spannung fast kein Unterschied zu bemerken, wohl aber konnte ein kleiner Unterschied bezüglich der Leuchterscheinungen festgestellt werden, die insbesondere bei Stickstoff nur sehr selten und in viel weniger intensiven Formen auftraten. Im allgemeinen war die Streuung der Versuchsergebnisse bei diesen Gasen auch beim Porzellan weniger stark als in Luft. Vielleicht spielt hier der Umstand mit, daß in den reinen Gasen durch den Stromdurchgang keine Stickoxyde gebildet werden können und daher die Leitfähigkeit des angelagerten Wassers geringer ist als bei den in Zimmerluft ausgeführten Versuchen.

Diese Arbeit wurde im III. Physikalischen Institut der Universität Wien ausgeführt. Es sei dem Verfasser gestattet, an dieser Stelle dem Vorstand des genannten Instituts, Herrn Prof. Dr. Felix Ehrenhaft für die weitgehendste Unterstützung und Herrn Dozent Dr. K. Konstantinowsky für die Anregung zu dieser Untersuchung zu danken.

[1]) Vgl. Weicker, Elektrot. ZS. **49**, 1696, 1928, Nr. 46.

[Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Aktiengesellschaft Brown-Boveri & Cie., Baden (Schweiz).]

Über den Mechanismus der Elektronenauslösung im Kathodenfleck einer Bogenentladung.

Von **F. Lüdi** in Baden (Schweiz).

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1933.)

Es werden die verschiedenen bisherigen Theorien der Elektronenbefreiung im Kathodenfleck untersucht und gezeigt, daß sie einer strengeren Betrachtung nicht standhalten. Sodann wird der Versuch gemacht, die Elektronenbefreiung durch Stöße zweiter Art von mehrfach geladenen positiven Ionen zu erklären.

Einleitung. Für das Bestehen eines Lichtbogens sind bekanntlich die Vorgänge an der Kathode von grundlegender Bedeutung. Dies wird besonders deutlich im Vergleich mit der Glimmentladung, bei welcher der Strom an der Kathode zum weitaus größten Teil durch positive Ionen getragen wird, die vom Füllgas stammen. Diese haben an der Kathode zur Aufrechterhaltung der Stationarität nur wenige Elektronen auszulösen (was dem Verständnis keine Schwierigkeiten bietet)[1]; die Elektronen erzeugen dann erst im hohen Kathodenfall auf relativ großer Fallraumdicke (im Vergleich zum Bogen) im Gas die Stromlawine. Beim eigentlichen Bogen bietet aber der kleine Kathodenfall sowie die kleine Fallraumdicke dem Verständnis eines ähnlichen Mechanismus wie bei der Glimmentladung erhebliche Schwierigkeiten, und man hat daher zu Vorstellungen gegriffen, die bekannt sind, unter den Namen: Thermische Bogentheorie (Richardsonemission oder thermische Ionisation im Kathodenraumgebiet), Feldtheorie sowie die Kombination beider Theorien. Von besonderer Bedeutung ist hier die Frage, ob der Strom an der Kathode hauptsächlich durch Ionen oder Elektronen oder durch beiderlei Ladungen gleichmäßig getragen wird. In der Technik spielt der Umschlag von einer Glimmentladung kleiner Stromführung in eine Bogenentladung großer Stromführung bekannt als Rückzündung bei elektrischen Ventilen eine mißliche Rolle, und es ist zu deren Verhinderung ein Verständnis der physikalischen Vorgänge an der Kathode einer Bogenentladung von grundsätzlicher Wichtigkeit. Im folgenden werden die bekanntesten Theorien kritisch gesichtet und, soweit dies möglich ist, gezeigt, daß eigentlich keine der bestehenden Theorien

[1]) M. L. Oliphant u. P. B. Moon, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 388, 1930.

die Stromführung im Kathodenfleck quantitativ erklären kann. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wird hinzugefügt. Bemerkt sei noch, daß wir uns hauptsächlich mit den Vorgängen an kalten Kathoden beschäftigen, da gerade für diese Schwierigkeiten einer einfachen Erklärung bestehen.

§ 1. Elektronenauslösung durch elastischen Stoß positiver Ionen. Diese einfache Vorstellung fällt dahin, wenn berücksichtigt wird, daß nach den Impulsgesetzen im günstigsten Fall (zentraler Stoß) auf das Elektron eine Energie

$$\Delta E_m = 4 \frac{m}{M} E_M$$

übertragen wird (E_M Kathodenfallenergie ~ 10 bis 30 Volt des positiven Ions, m/M Massenverhältnis für $H \sim \frac{1}{2000}$), während die Austrittsarbeit für ein Elektron mindestens von der Größenordnung 1 Volt ist.

§ 2. Thermische Theorien. 1. die Kathode wird nach Compton[1]) und anderen im Kathodenfleck durch das Aufprallen von positiven Ionen so stark erwärmt, daß Richardsonemission eintritt, der Strom also bis möglicherweise zum größten Teil an der Kathode durch Elektronen getragen wird. Nun hat Compton selbst in einer seiner letzten Arbeiten gezeigt, wie aus der verdampfenden Hg-Menge eines Hg-Lichtbogens und der Hg-Dampfdruckkurve die Temperatur des Kathodenflecks berechnet werden kann. Nach derselben Methode, die auf eine Arbeit von Knudsen[2]) zurückgeht, erhält man nach den experimentellen Daten von Tanberg[3]) für den Cu-Vakuumlichtbogen eine Kathodenflecktemperatur von $\sim 2150^0$ abs.; bei dieser Temperatur beträgt die Richardsonemission erst $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm^2 (Austrittsarbeit 4,2 Volt). Wenn die Berechnung von Compton das Richtige trifft, muß man schon glauben, daß in den meisten Fällen keine Richardsonemission auftritt. 2. Thermische Ionisation des Gases oder Metalldampfes unmittelbar vor der Kathode[4]). Wenn an einen Cu-Vakuumbogen gedacht wird, so muß man annehmen, daß Kupfer aus dem Kathodenfleck verdampft, ionisiert wird und als positive Ionen auf die Kathode zurückfällt; in diesem Falle würde der Hauptteil des Stromes an der Kathode durch positive Ionen getragen. Damit ein Kupferteilchen ionisiert wird, müßte es zuerst von der „kalten" Kathode kommend in einem sehr kleinen Gebiet, das wir den Kathodenraum nennen wollen, auf

[1]) K. T. Compton, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **46**, 870, 1927.
[2]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **47**, 697, 1915; vgl. auch R. Seeliger, Phys. ZS. **27**, 37, 1926.
[3]) R. Tanberg, Phys. Rev. **35**, 1080, 1930; R. Tanberg u. W. Berkey, ebenda **38**, 296, 1931.
[4]) J. Slepian, ebenda **27**, 407, 1926.

die Sahasche Temperatur erwärmt werden, also z. B. von 2150° abs. auf etwa 5000 bis 6000° abs. Man kann daher fragen, wie groß die Dampfdichte im Kathodenraum sein muß, damit das Teilchen bei der Diffusionsbewegung durch diesen genügend viele Zusammenstöße erhält, um auf die hohe Temperatur zu kommen.

Nun gilt nach der Einsteinschen Theorie der Brownschen Molekularbewegung[1]) für die mittlere Vorwärtsbewegung in einer bestimmten Richtung in der Zeit τ

$$\left.\begin{aligned} \zeta^2 &= 2\,\delta\tau, \\ \text{wo} \qquad \delta &= \tfrac{1}{3}\,\lambda c \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

der Diffusionskoeffizient ist. In derselben Zeit τ erleidet aber das Teilchen auf seiner Zickzackbewegung

$$Z = \frac{c}{\lambda}\tau \tag{2}$$

Zusammenstöße (c mittlere thermische Geschwindigkeit, λ Weglänge) oder nach (1) und (2)

$$Z = \frac{3}{2}\,\frac{\zeta^2}{\lambda^2}. \tag{3}$$

Mit $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,\gamma}$ und $p = \frac{1}{3}\,\nu m c^2$ (ν Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, σ Moleküldurchmesser, m Masse) kann aus (3) für eine gegebene Stoßzahl Z und Kathodenraumdicke ζ die Dichte ν sowie der Druck p bei vorgegebener Temperatur (z. B. 6000° abs.) berechnet werden. Die Dicke ζ des Kathodenraumes nehmen wir nach Versuchen von E. Kobel[2]) mit einer oberen Grenze zu 0,02 mm an. Dieser maß die intensiv leuchtende Dicke an einem fixierten Hg-Kathodenfleck durch tangentiale Betrachtung mittels Mikroskop von 30facher Vergrößerung. Daß mit dem leuchtenden Gebiet auch das Gebiet thermischer Ionisation begrenzt sei, ist natürlich von vornherein nicht gesagt, aber man kann doch mit gutem Recht annehmen, daß thermische Ionisation örtlich mit thermischer Leuchtanregung zusammenfällt, so daß die obere Grenze von 0,02 mm kaum zu niedrig ist. Nimmt man an, daß das Teilchen von der „kalten Kathode" (2000° abs.) kommend, nach zehn Zusammenstößen mit dem heißen Dampf (6000° abs.) im Gleichgewicht ist, es sich also mit einer mittleren Temperatur von 4000° durch den Kathodenraum bewegt, so erhält man für p

$$p = 1.07 \cdot 10^6\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \sim 1000\ \text{mm Hg-Säule}.$$

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Phys. Geiger-Scheel IX, S. 470.

[2]) Aus einem unveröffentl. Versuchsbericht der A. G. Brown-Boveri & Co.

In einem Vakuumlichtbogen könnte dieser hohe Druck im Kathodenraum höchstens durch die positiven Ionen und die Kathode gehalten werden (Fig. 1). Eine einfache Nachrechnung zeigt aber, daß auch, wenn der gesamte Strom durch positive Ionen getragen würde, der Ionendruck viel zu klein wäre, so daß also auf die Kathode ein Reaktionsdruck von einer Größe ausgeübt werden müßte, der den nach den Experimenten von Tanberg gemessenen um das Zehntausendfache übersteigt. Wollte man fragen, wie die thermische Energie in den kleinen Kathodenraum gelangt, so käme man auf noch größere Schwierigkeiten.

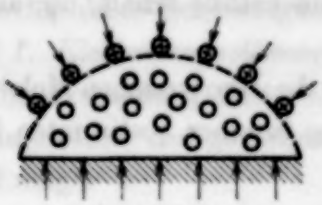


Fig. 1.

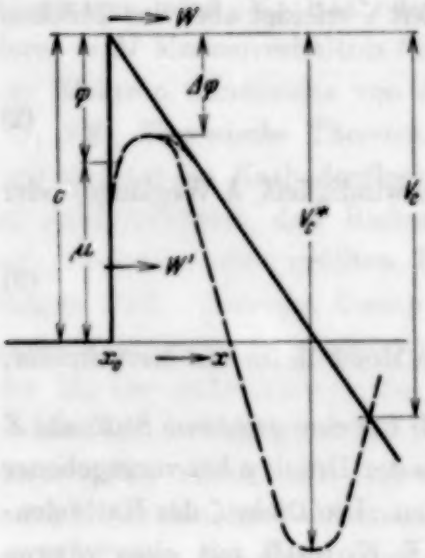


Fig. 2.

§ 3. Feldtheorien und deren Kombination mit der thermischen Theorie. Die Feldtheorie zur Erklärung der Elektronenemission bei kalten Kathoden geht zurück auf Langmuir[1]) und hat in ihrer einfachen qualitativen Erklärung etwas Bestechendes. In einer neueren Arbeit versucht Mason[2]) die Feldtheorie auf neuer Grundlage quantitativ der thermischen Theorie gegenüberzustellen und gibt zum Schluß der thermischen Theorie den Vorzug. Den wesentlichen Inhalt der Masonschen Arbeit legen wir hier an zwei extremen Beispielen kurz dar.

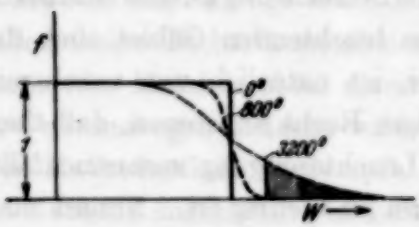


Fig. 3.

1. Richardsonemission bei $T = 3200^0$ absolutem Feldeffekt nicht vorhanden. Es können nur die Elektronen austreten, deren thermische Energie $W = C$ gleich der totalen Austrittsarbeit ist (Fig. 2).

(In Fig. 3, welche die Verteilungsfunktion darstellt, der ganze schraffierte Zipfel.)

---

[1]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923.
[2]) R. C. Mason, Phys. Rev. **38**, 427, 1931.

Diese Elektronen werden durch den ganzen Kathodenfall V_c beschleunigt und haben an dessen Ende eine Energie

$$E = W - C + V_c \geqq V_c, \tag{4}$$

also mindestens die Kathodenfallenergie.

Ist der Kathodenfall kleiner als die Ionisierungsspannung, so kann wieder nur ein Teil der austretenden Elektronen durch Einfachstoß ionisieren (in Fig. 3 der doppelt schraffierte Zipfel).

2. *Feldemission bei kalter Kathode.* Für $T = 0^0$ abs. ist μ die maximale Energie der Elektronen im Metall. Solange das durch die positiven Ionen erzeugte Feld die effektive Austrittsarbeit φ nicht auf Null herabdrückt (Schottkykorrektion $\Delta\varphi = \varphi$) können klassisch keine Elektronen aus dem Metall austreten. Nach Fowler und Nordheim[1]) besteht aber der bereits genügend bekannte Tunneleffekt, so daß Elektronen der Energie W' mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (die exponentiell mit der Abnahme der Tunnellänge und der Erniedrigung der Höhe des Potentialgipfels über dem Tunnel wächst) auf der rechten Seite des Potentialberges (punktierte Linie) (Fig. 2) anzutreffen sind. Für diese Elektronen steht aber nicht mehr die ganze Kathodenfallenergie V_c für die Beschleunigung zur Verfügung, sondern im günstigsten Fall $V_c - \varphi$, da W' höchstens $= \mu$ wird. Ihre Energie am Ende des Kathodenfalles ist also

$$E' = W' - \mu + V_c - \varphi \leqq V_c - \varphi, \tag{5}$$

d. h. die Energie ist kleiner als im thermischen Falle, da hier das Feld die Austrittsarbeit leisten muß, während sie dort durch die thermische Energie der Elektronen geleistet wird. Ist die Temperatur T nicht 0^0, sondern 800^0 abs., so sind natürlich auch die oberen Energieniveaus $W > \mu$ besetzt, jedoch wegen des steilen Abfalls der Kurve in Fig. 3 lange nicht so dicht wie bei 3200^0. Um gleichviel Elektronen mit derselben Mindestenergie (für die Ionisation) zu bekommen, müßte also bei Feldemission der Kathodenfall um einige Volt größer sein als bei Richardsonemission. Aus diesem Grunde entscheidet sich Mason mehr für die thermische Bogentheorie.

Nun sind aber die für Richardsonemission erforderlichen Temperaturen nach den Ausführungen des § 2 viel zu klein. Andererseits wollen wir durch eine genauere Feldberechnung (Masons Werte sind zu günstig) und Berücksichtigung der Schottkykorrektion zeigen, daß auch die Feldtheorie dahinfällt.

---

[1]) R. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928.

Eine einfache Überlegung zeigt zuerst, daß das größtmögliche Feld an der Kathode dann vorhanden ist, wenn keine feldverdünnenden Elektronen vor der Kathode sind, sondern nur positive Ionen, die ohne Zusammenstöße zu erleiden, einen raumladungsbegrenzten Strom gegen die Kathode führen (diese Vorstellung widerspricht zwar der Voraussetzung der Feldtheorie, wo der Strom an der Kathode hauptsächlich durch Elektronen getragen wird). Wir nehmen weiter an, daß so viel positive Raumladung vorhanden ist, daß das Feld der Kathode dadurch abgeschirmt wird, der Gradient im Abstand d von der Kathode, also um möglichst günstig für die Feldtheorie zu rechnen, null wird; wir wollen sogar darüber hinausgehen und annehmen, daß ein Überschuß von positiven Ionen vorhanden ist, also ein Potentialmaximum (V_d^*) bei d auftritt, das über dem meßbaren Kathodenfall V_d liegt. Auf diese Möglichkeit ist bereits von Compton hingewiesen worden[1]). Nun gilt wie beim raumladungsbegrenzten Elektronenstrom

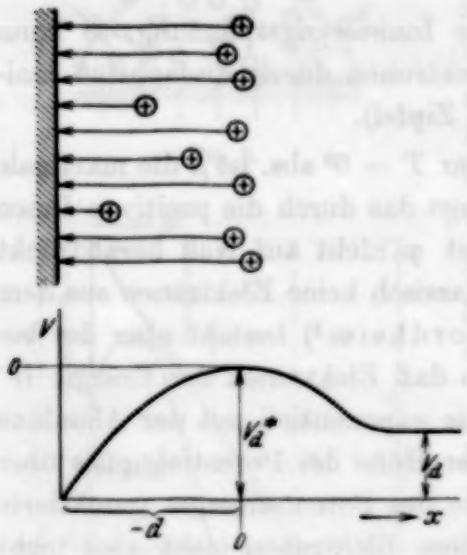


Fig. 4.

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}x^2} = -4\pi\varrho,\ \frac{1}{2}Mv^2 = eV,\ \varrho = \frac{j}{v} = \frac{j}{2\left(\frac{e}{M}V\right)^{1/2}}, \tag{6}$$

wo M die Ionenmasse und j der Ionenstrom ist. Elimination der Raumladungsdichte aus der ersten (Poissonschen) Gleichung und der dritten gibt

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}x^2} = \frac{4\pi j}{2\left(\frac{e}{M}\right)^{1/2}} \cdot V^{-1/2}. \tag{7}$$

Verschiebt man den Koordinatenursprung ins Maximum der Potentialkurve, so erhält man mit der Randbedingung für $x = 0$, $V = 0$, $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x = 0$ die erste Integration von (7) zu

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right)^2 = \frac{16\pi j}{\left(2\frac{e}{M}\right)^{1/2}} V^{1/2}, \tag{7a}$$

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.

oder nach $F = \mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ an der Kathode (wo $V = -V_d^*$ ist) aufgelöst und in praktischen Einheiten (Amp./Volt, Volt/cm, Molekulargewicht) ausgedrückt:

$$F = 5{,}8 \cdot 10^3 \sqrt[4]{M}\ \sqrt[4]{V_d^*} \cdot \sqrt{I}. \tag{8}$$

Man sieht, die Fallraumdicke spielt hier gar keine Rolle, des weiteren wächst F nur mit der vierten Wurzel (!) des Kathodenfalls und der Quadratwurzel aus der Stromstärke. Nun ist die Stromdichte für den Kupferbogen aus Messungen der Kathodenfleckspuren relativ gut bekannt[1]) und zu etwa 14000 Amp./cm² bestimmt. Den Kathodenfall nehmen wir vorläufig ohne Potentialmaximum zu 15 Volt an (5 Volt größer als bei Hg) ohne wegen der Unbestimmtheit einen großen Fehler zu machen. Mit diesen Größen und dem Molekulargewicht 64 für Cu erhält man aus (8) für den Kupferbogen

$$F_{\text{Kath.}} = 3{,}8 \cdot 10^6 \text{ Volt/cm}.$$

Damit berechnen wir die kalte Elektronenemission nach der von Nordheim angegebenen vollständigeren Formel, welche auch die Schottkykorrektion berücksichtigt[2]). In praktischen Einheiten ausgedrückt lautet die Formel:

$$I = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\, \frac{\mu^{1/2}}{(\mu + \varphi)\,\varphi^{1/2}}\, F^2 \cdot e^{-6{,}8 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}/F \cdot V}. \tag{9}$$

Der Faktor V im Exponenten von (9) gibt die Schottkykorrektion. Er ist, Eins, wenn das Feld Null oder fast Null ist, und wird Null, wenn das äußere Feld die effektive Austrittsarbeit φ auf Null herabdrückt (vgl. Fig. 2). Dann ist nämlich der Rand des „Elektronenbassins" auf das „Niveau der Elektronen" herabgedrückt und diese können ohne Schwächung überlaufen. Die Funktion V bestimmt sich bei Zugrundelegung der Bildkrafthypothese für das Elektron nach Nordheim aus dem angelegten Feld F durch

$$x = 3{,}78 \cdot 10^{-4}\, \frac{\sqrt{F}}{\varphi}\ (F \text{ und } \varphi \text{ in Volt}). \tag{10}$$

Hat x den Wert Eins, so wird $V = 0$ und bei $x = 0$ ist $V = 1$, die zu x gehörigen V-Werte sind bei Nordheim tabelliert, wir geben sie hier graphisch in Fig. 5 wieder. Für Kupfer wird die Nullpunktsenergie μ nach der Sommerfeldschen Formel

$$\mu = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \tag{11}$$

[1]) R. Tanberg u. W. Berkey, l. c.
[2]) L. Nordheim, Roy. Soc. Proc. London (A) **121**, 626, 1928.

zu $\mu = 5$ Volt berechnet, wenn für Kupfer gemäß seiner Stellung im periodischen System ein freies Valenzelektron pro Atom angenommen wird. Die effektive Austrittsarbeit ist nach Messungen von Güntherschulze[1]) zu $\varphi = 4{,}0$ Volt bestimmt. Mit dem oben ausgerechneten Wert für F findet man nach (10) und Fig. 5 für $V = 0{,}96$. Die Schottkykorrektion spielt also bei diesem Feld noch keine wesentliche Rolle. Schließlich resultiert mit den Werten μ, φ und F aus (9) ein kalter Emissionsstrom von

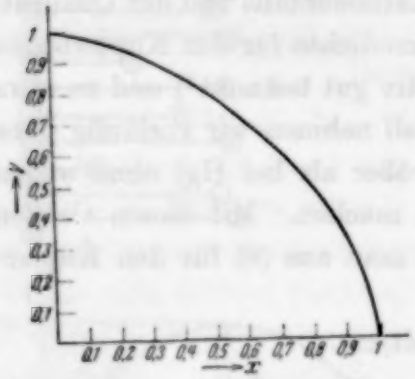


Fig. 5.

$$i = 3{,}4 \cdot 10^{-53} \text{ Amp./cm}^2.$$

Wir sehen, um zu größeren Strömen zu kommen, müssen größere Felder angenommen werden, und zwar gleich um eine Zehnerpotenz größer. Für ein Feld von

$$F = 3{,}8 \cdot 10^7 \text{ Volt/cm}$$

erhält man für den Schottkyfaktor V im Exponenten von (9) nach (10) und Fig. 5, $V = 0{,}73$ und damit aus Gleichung (9) einen Strom von

$$i = 3{,}9 \cdot 10^4 \text{ Amp./cm}^2.$$

Bei einem solchen Elektronenstrom könnte man von Feldemission reden. Eine Vergrößerung des Feldes ist nach Compton wie schon bemerkt durch ein Potentialmaximum vor der Kathode denkbar (Fig. 4). Nach (8) verlangt eine Feldsteigerung von $3{,}8 \cdot 10^6$ auf $3{,}8 \cdot 10^7$ Volt/cm eine Potentialsteigerung von 15 auf 150000 Volt. (Ein Feld von $2 \cdot 10^7$ Volt/cm würde erst einen Emissionsstrom von $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm^2 liefern, hätte aber doch schon einen Kathodenfall von 11500 Volt notwendig.) Obschon diese abnorm hohen Kathodenfälle zu phantastisch erscheinen, wollen wir deren Möglichkeiten noch etwas diskutieren. Wenn die Elektronen nicht zusammenstoßen und dadurch keine Energie verlieren würden, bekämen sie beim Hinunterfallen in den Potentialtopf genügend Energie, um auf der anderen Seite wieder hoch zu kommen, nämlich eine um den meßbaren Kathodenfall V_c größere Energie (vgl. gestrichelte Linie Fig. 2). Wenn aber die Elektronen nicht ionisieren, so können sie auch die zur Felderzeugung notwendige hohe positive Raumladung nicht aufbauen, deren maximale

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **32**, 188. 1925 (nach A. Goetz, ebenda **43**, 531, 1927 ist $\varphi = 4{,}3$ Volt).

Dichte mit dem tiefsten Punkt des Potentialtopfes für die Elektronen zusammenfallen müßte. Wenn aber die Elektronen durch die Ionisation Energie verlieren, beispielsweise nur etwa 500 Volt, auf 100000 Volt Kathodenfall, so müßten die Elektronen gegen ein Feld von 500 Volt anlaufen, was nur durch einen Diffusionsstrom (hervorgerufen durch eine Konzentrationsdifferenz) möglich wäre. Nun erzeugt ein Konzentrationsgefälle $n - n_0$ eine elektromotorische Kraft $V - V_0$ von angenähert der Größe[1])

$$V - V_0 = \mathfrak{v}^- ln\left(\frac{n}{n_0}\right), \tag{12}$$

wenn die Ionenbeweglichkeit gegen die Elektronenbeweglichkeit vernachlässigt wird, $\mathfrak{v}^-$ bedeutet: $\mathfrak{v}^- = kT/e$ Voltäquivalent der ungeordneten Elektronenbewegung. Für eine Potentialdifferenz von 500 Volt ($5^0/_{00}$ vom Kathodenfall) und eine Elektronentemperatur von 95000° abs. (die zu den höchsten von Langmuir gemessenen gehört) berechnet sich nach (12) ein erforderliches Elektronenkonzentrationsverhältnis zu

$$\frac{n}{n_0} = 10^{17{,}5},$$

ein Verhältnis, das sicher viel zu groß wäre!

Wie also die Feldtheorie selbst in diesen Variationen nicht zur Erklärung des Kathodenstromes führt, kann man auch sagen, daß die Kombination von elektrischer und thermischer Theorie, wie sie Compton vorsieht[2]), nicht in Frage kommt, denn die Reduktion der Austrittsarbeit von 4,5 auf 0,31 Volt, damit eine Hg-Kathode bei 123° C genügend Richardsonemission liefert, würde ein Feld von $1{,}25 \cdot 10^8$ Volt/cm erfordern; aber schon bei $3{,}8 \cdot 10^7$ Volt/cm ist der Tunneleffekt so groß, daß ein kalter Emissionsstrom von $3{,}9 \cdot 10^4$ Amp./cm² unter der Schwelle durchfließt.

§ 4. Das mikroskopische Ionenfeld. Die bisher betrachteten Möglichkeiten einer Feldemission sind in der Weise gedacht, daß eine positive Raumladungswolke vor der Kathode ein mittleres makroskopisches Feld erzeugt, welches die Elektronen herausziehen sollte. Die negativen Ergebnisse des vorigen Paragraphen können noch auf den Versuch führen, das mikroskopische Feld der einzelnen auf die Kathode zufliegenden Ionen zu betrachten. Für einfach ionisierte Atome wurde diese Betrachtung von Oliphant und Moon[3]) durchgeführt, um festzustellen, in welchem Ab-

[1]) Handb. d. Phys. Geiger-Scheel XIV.
[2]) K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.
[3]) M. Oliphant u. P. Moon, l. c.

stand ein Ion vor der Kathode neutralisiert wird. Es wäre also denkbar, daß ein Z-fach geladenes Ion (wir betrachten hier diesen allgemeinen Fall aus einem später ersichtlichen Grund und auch, um wieder möglichst günstig für die Feldtheorie zu rechnen) einen Überschuß an Elektronen auslöst, von diesen aber nur Z zur eigenen Neutralisation braucht, während die überzähligen für den Stromtransport verwendet werden können. Gestützt auf Gleichung (9) haben Oliphant und Moon zwei Formeln für die durch ein einfach ionisiertes Atom pro Sekunde ausgelöste Anzahl Elektronen abgeleitet; in beiden Fällen rechnen sie ohne den exponentiellen

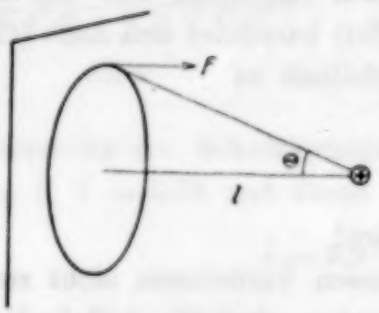


Fig. 6.

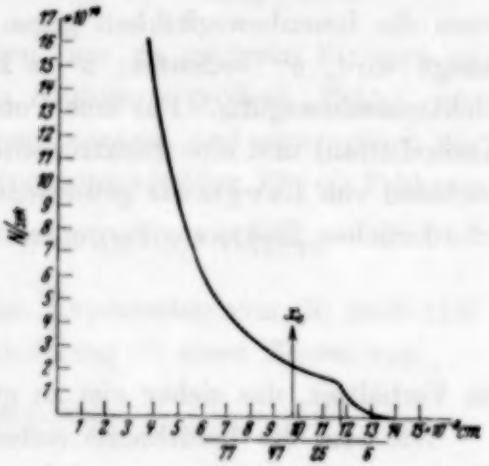


Fig. 7.

Schwächungsfaktor, d. h. für $V = 0$. Das Ion muß also so nahe an die Metalloberfläche herankommen, daß sein Feld nach der Bildkrafthypothese berechnet

$$F = 2e\cos^3\Theta/l^2 \tag{13}$$

an der betrachteten Emissionsstelle (Fig. 6) die Austrittsarbeit auf Null herabdrückt, so daß $x = 1$ wird [in Gleichung (10)]. Eine untere Grenze für die Zahl ausgelöster Elektronen erhalten Oliphant und Moon, wenn sie nur über die Schnittfläche des Kegels mit der Metalloberfläche in Fig. 6 integrieren, deren Rand gerade noch obige Bedingung erfüllt. Eine obere Grenze wird erhalten, wenn nicht nur über diese Schnittfläche, sondern über die ganze Metallfläche integriert wird. Umgerechnet für ein Z-fach geladenes Ion lauten die Formeln von Oliphant und Moon

$$N = \frac{5Z^2}{l^2}\,\frac{\mu^{1/2}}{(\varphi+\mu)\,\varphi^{1/2}} \text{ obere Grenze}$$

$$N = \frac{5Z^2}{l^2}\,\frac{\mu^{1/2}}{(\mu+\varphi)\,\varphi^{1/2}}\left[1-\frac{1}{(2Z)^{4/3}}\left(\frac{l\cdot\varphi}{l\cdot 300}\right)^{8/3}\right] \text{ untere Grenze,} \tag{14}$$

wobei μ, φ in Volt, l in Zentimeter auszudrücken sind und für $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. zu setzen ist. Der Abstand $l_{max.}$, der den Klammerausdruck zu Null macht, bedeutet, daß gerade im Schnittpunkt des Lotes l die Austrittsarbeit φ auf Null herabgedrückt ist. Um wieder möglichst günstig für die Feldemission zu urteilen, nehmen wir die obere Grenze in (14) und verlängern sie über l_{max} hinaus, indem die erste Gleichung von (14) mit dem Schwächungsfaktor in (9) multipliziert wird; für F in Gleichung (10) wird einfach $Z \cdot 2\,e/l^2$ gesetzt; für ein sechsfach geladenes Kupferion erhält man auf diese Weise den in Fig. 7 graphisch dargestellten Zusammenhang zwischen der Zahl pro Sekunde ausgelöster Elektronen und dem Abstand des Ions von der Oberfläche[1]). Wenn es einen Kathodenfall von 15 Volt durcheilt hat, so erreicht es eine Geschwindigkeit von $1{,}2 \cdot 10^6$ cm/sec. Die Anzahl Elektronen, die das Ion auf seinem Wege zur Kathodenoberfläche auf den verschiedenen Wegelementen auslöst, sind unter der Abszisse in Fig. 7 eingetragen (vorausgesetzt natürlich, daß das Ion nicht vorher neutralisiert wird). Es entsteht jetzt die Frage: Können die 156 Elektronen, die bis zum Abstand 6×10^{-8} cm „ausgelöst" sind, die Oberfläche wirklich verlassen? Ein Elektron wird von einer Metalloberfläche bis ins Unendliche mit der Bildkraft $e^2/4\,x^2$ angezogen, wenn x sein Abstand von der Oberfläche ist. Es könnte also auf diese Weise ohne sekundären Prozeß wie Stoß zweiter Art die Metalloberfläche nicht verlassen, wenn nicht noch ein äußeres makroskopisches Feld da wäre, das sich dem mikroskopischen Ionenfeld überlagert. Ein solches wird zweifellos durch den Ionenschwarm erzeugt, und es kommt nur darauf an, ob der Kulminationspunkt des Potentialverlaufs (Fig. 2) innerhalb dem Abstand von $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ von der Oberfläche fällt oder nicht. Der Abstand x_0 des Kulminationspunktes vor der Metalloberfläche berechnet sich aus

$$x_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{e}{F}}, \tag{15}$$

wenn für das Elektron die Bildkraftwirkung angenommen wird[2]). Für ein Feld von $3{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm wie in § 3 berechnet, findet man für x_0 aus (15)

$$x_0 = 9{,}7 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$$

(die mit dem Pfeil bezeichnete Stelle in Fig. 7), also alle Elektronen, die durch das Ion jenseits dieses Abstandes ausgelöst werden, sind vom Metall

[1]) Das rechte Ende der Kurve zeigt deutlich die starke Wirkung des Schwächungsfaktors in Gleichung (9).

[2]) L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 180, 1929.

befreit; das sind in diesem Falle ~ 31 (wenn die zur Neutralisation erforderlichen Elektronen noch näher an der Kathode herausgeholt werden). Nun ist aber zu bedenken, daß die Berechnung dieser Zahl an die Bedingung geknüpft ist, daß sich das makroskopische Ionenfeld über die ganze Metallfläche erstreckt, was wegen der Kleinheit des Kathodenflecks sicher nicht der Fall ist, so daß außerhalb diesem die Stelle x_0 in Fig. 7 sofort weit wegrückt. Außerdem gilt eher die untere Grenze für die Auslösungszahl der Elektronen (gestrichelte Kurve in Fig. 7). Abgesehen von diesem Einwand ist noch folgendes zu beachten:

1. Es ist in den meisten Fällen wahrscheinlicher, daß das Ion vorher neutralisiert wird und damit gar nicht so viel Elektronen auslöst. 2. Das Feld, welches oben berechnet wurde, gilt für den Fall, daß der totale Strom durch Ionen getragen wird und keine feldverdünnenden Elektronen da sind. Weiter ist noch zu bemerken: Der Umstand, daß für die Elektronen in großer Nähe der Metalloberfläche mehr die (stärkere) Raumladekraft als die Bildkraft wirkt[1]), macht allerdings den Abstand x_0 etwas kleiner als der nach Gleichung (15) berechnete ist. Andererseits greift man heute kaum noch zu einer feldvergrößernden Spitzenwirkung, seit der Rechenfehler in der Formel von Fowler und Nordheim erkannt ist (der Exponent ist dort dreimal zu groß, was also ungefähr eine zehnmal zu schwache Feldwirkung bewirkt). Also auch die in diesem Paragraphen entwickelte Vorstellung wäre kaum zu einer befriedigenden Erklärung für die Feldemission geeignet.

§ 5. Die Berücksichtigung der potentiellen Energie der Ionen. Für die bisherigen Theorien ist es bezeichnend, daß entweder nur die kinetische Energie der Ionen und Moleküle, oder das Feld der Ionen wirksam war. Von der potentiellen Energie der Ionen ist bisher zum Verständnis des Bogenmechanismus nur im Sinne einer Rekombinationswärme bei einfach geladenen Ionen Gebrauch gemacht worden. Erst Oliphant und Moon[2]), welche eine Erklärung für die Auslösung von Elektronen durch einfach geladene He-Ionen geben, benutzen dazu die potentielle Energie der Ionen. Fußend auf dem schönen, experimentellen Material, welches sie bei der Untersuchung dieses Elementareffekts fanden, kommen sie zu folgender Ansicht des Auslösungsvorgangs: Ein einfach geladenes positives Ion fliegt auf die Kathode zu, entreißt ihr in nächster Nähe durch Feldeffekt ein Elektron, womit ein angeregtes Atom gebildet wird. Die Distanz, bei der

[1]) M. Oliphant u. P. Moon, l. c.
[2]) M. Oliphant u. P. Moon, l. c.

dies geschieht, ist so klein, daß das so entstandene Atom bei der Ankunft an der Kathodenoberfläche infolge seiner Lebensdauer im angeregten Zustand (10^{-8} sec) und seiner Geschwindigkeit noch nicht durch Strahlung in den Grundzustand übergegangen ist. Die potentielle Energie kann also durch Stoß zweiter Art auf ein weiteres Elektron an der Kathodenoberfläche übertragen werden, welches mit der so gewonnenen kinetischen Energie die Austrittsarbeit überwinden kann.

Denselben Mechanismus möchten wir in etwas erweiterter Form für die Vorgänge im Kathodenfleck einer Bogenentladung verantwortlich machen. Die Betrachtungen der vorhergehenden Paragraphen führen uns zu der Annahme, daß sehr wahrscheinlich der Strom an der Kathode zum größeren Teil durch Elektronen getragen wird. Da also jedes Ion mehrere Elektronen auslösen muß, genügt Einfachionisation nicht. Weil mit dem Ionisationsgrad die potentielle Energie rasch zunimmt, wird beispielsweise ein sechsfach geladenes Cu-Ion schon sehr vielen Elektronen die erforderliche kinetische Energie durch Stoß zweiter Art erteilen können. Trotzdem diese mehrfach geladenen Ionen in einer Cu-Bogenentladung im Kathodenfleck noch nicht experimentell nachgewiesen sind (und ihr Nachweis auch äußerst schwierig sein dürfte) ist ihre Existenzmöglichkeit nicht aus der Luft gegriffen. Die Entstehung des Strahles schneller Moleküle an der Kathode eines Lichtbogens hat bis jetzt, wie es scheint, als einzig mögliche Erklärung die Ursache mehrfach geladener Ionen in Verbindung mit Stößen zweiter Art gefunden[1]). In der Arbeit ist auch die Bildung mehrfach geladener Ionen so gedacht, daß die Atome sich im Kathodenfleckgebiet infolge der großen Stromdichte in einem Elektronenhagel befinden, der sie von Anregungsstufe zu Anregungsstufe wirft. Bei der Rekombination der Mehrfachionen an der Kathode wird dann die Rekombinationsenergie zu einem Teil an die Atome der Kathode durch Stoß zweiter Art abgegeben, wobei die gleichschweren rekombinierten Atome gemäß den Impulsgesetzen auf die hohe Rückstoßgeschwindigkeit kommen. Zu einem anderen Teil wird aber die Rekombinationsenergie auch an die Elektronenatmosphäre gerade außerhalb der Kathode abgegeben (die schnellsten Elektronen im Metall können ja vermöge ihrer kinetischen Energie etwas in das Bildkraftgebiet außerhalb dem Metall herauskommen). Bei diesem Prozeß erhalten die rekombinierten Atome infolge der kleinen Elektronenmasse keinen merklichen Rückstoß. Wir sehen, das wesentliche an diesem Mechanismus sind die Annahmen, 1. daß die aufeinanderfolgenden Zusammen-

[1]) R. Risch u. F. Lüdi, ZS. f. Phys. **75**, 812, 1932.

stöße der anregenden Elektronen in einer kürzeren Zeit als der Lebensdauer der angeregten Atomzustände erfolgen, so daß also auch Elektronen mit kleinerer Energie als der Ionisierungsenergie wirksam sind, 2. daß die potentielle Energie der Mehrfachionen sich bei den Stößen zweiter Art an der Kathode auf *mehrere* Elektronen *verteilt*. Die erste Annahme ist durch die Betrachtungen in der eben zitierten Arbeit[1]) ziemlich wahrscheinlich gemacht. Die zweite Annahme bedürfte wohl noch eines Beweises, der aber nicht einfach wäre (da wir es mit einem komplizierten Mehrkörperproblem zu tun haben) und der vorläufig über den Rahmen dieses Berichtes geht. Es sei nur plausibel gemacht, wie eine solche Aufteilung der Energie möglich ist. Wird in eine Blechbüchse geschossen, in der stellenweise einige Kugeln aufgehängt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Impuls sich auf zwei Kugeln überträgt, gering. Wird jedoch die Blechbüchse mit den Kugeln aufgefüllt, so zerplatzt sie beim Hineinschießen vollständig, da der Impuls auf die sich berührenden Kugeln nach allen Seiten übertragen wird. Dieses Beispiel übertragen wir auf unseren Fall. In einer gewöhnlichen Gasentladung ist es sehr unwahrscheinlich, daß durch Stoß zweiter Art auf mehr als ein Elektron Impuls übertragen wird[2]); dagegen entspricht die dichte Anhäufung von Elektronen an der Metalloberfläche der mit Kugeln gefüllten Blechbüchse und der Berührung der Kugeln die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Aus Energiebilanzbetrachtungen folgt nun die erforderliche potentielle Energie der Ionen zu etwa 450 Volt (wenn jedes Ion im Mittel 38 Elektronen auslöst); obschon die Potentiale für höhere Ionisierungsgrade nicht gemessen wurden, kann man diese doch nach einer Methode von Slater[3]) relativ gut abschätzen. Auf wellenmechanischer Basis berechnet dieser die Abschirmungszahlen der verschiedenen Elektronenschalen, indem er jeweils alle Elektronen gleichmäßig auf eine Kugeloberfläche verteilt. Für ein sechsfaches Cu-Ion berechnet man nach dieser Methode eine potentielle Energie von 470 Volt, also der erforderliche Wert.

Wenn also dieser Versuch zur Erklärung der Vorgänge im Kathodenfleck noch nicht die gewünschte quantitative Durchführung aufweist, so

---

[1]) R. Risch u. F. Lüdi, l. c.

[2]) Nach einer Arbeit von F. L. Mohler, Phys. Ber. **14**, 140, 1932, Nr. 2 sollen allerdings auch Stöße zweiter Art sogar in der positiven Säule einer Gasentladung in merklicher Zahl vorkommen.

[3]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930; vgl. auch den II. Teil einer Arbeit von A. Sommerfeld, Über höhere Ionisierungsspannungen nach dem Thomas-Fermi-Modell. ZS. f. Phys. **80**, 415, 1933.

ist doch zu betonen, daß er nicht auf Unmöglichkeiten, wie die in den vorangehenden Paragraphen erläuterten Deutungsversuche stößt.

Aus den Erläuterungen dieses Paragraphen geht nun zur Genüge hervor, daß die Dampfdichte in *unmittelbarer Nähe der Kathode* für das Bestehen einer Bogenentladung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Denn hohe Stromdichten sind notwendig, damit die Zusammenstöße zwischen Elektronen und zu ionisierenden Atomen genügend rasch erfolgen, andererseits kommt auf 38 Elektronen ungefähr ein Ion, was nur bei großer Dichte ionisierungsfähiger Atome möglich ist.

§ 6. Einige Beobachtungen und Experimente, welche durch die vorentwickelten Vorstellungen interpretiert werden können. Bei Wiederholung der Tanbergschen Versuche mit verschiedenen Materialien, wie Al, Cu, Mo, W, wurde festgestellt, daß unter gleichen Bedingungen (Vakuumgefäß 10 μ Druck, 30 Amp. Stromstärke) ein Bogen durch Berührung nur bei den *leicht* verdampfbaren Metallen gezündet werden konnte, dies ist übrigens wohl eine bekannte Tatsache. Da diese Bogen nur kurz sind ($\sim$ 1 cm), könnte man einwenden, daß in der positiven Säule des Bogens eine höhere Gasdichte als die oben angegebene erforderlich sei und diese eben durch die leicht verdampfbaren Metalle geliefert würde. Ein Versuch von E. Kobel im Physikalischen Laboratorium der A. G. Brown-Boveri & Cie.[1]) zeigt, daß dem nicht so ist. Dieser konnte in einem 1 m langen Glasrohr, das in ein Ölbad von -4^0 C eingetaucht war, einen Bogen von 10 Amp. zünden und aufrecht erhalten. Der Druck in der positiven Säule ist hierbei höchstens 1 bis 2 μ gewesen, also noch kleiner als im oben betrachteten Falle. Hier sei bemerkt, daß bei *Hochleistungsbögen* (Schalter) auch Wolframelektroden im Vakuum (10^{-5} mm Hg) zum Verdampfen kommen und deshalb nicht sehr viel besser als leicht verdampfbare Elektroden sind. Wir besprechen einige weitere zum Teil veröffentlichte Versuche von Herrn Kobel betreffend das Rückzündungsproblem, also den Umschlag einer Glimmentladung in eine Bogenentladung. In einer dreischenkligen Entladungsröhre[2]) brannte ein Gleichstromlichtbogen. Alle drei Schenkel waren mit Quecksilber gefüllt und bildeten die Elektroden, wovon die mittlere als Sperranode funktionierte (Fig. 8).

Mit dieser Anordnung wurde die Rückzündungsspannung in Abhängigkeit der Anodentemperatur (der innere Schenkel) untersucht und

[1]) Aus einem unveröffentlichten Versuchsbericht (Herrn E. Kobel möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtig danken für die freundliche Besprechung seiner illustrativen Experimente).

[2]) E. Kobel, Brown-Boveri-Mitteilungen XVII, 84, 1930.

gefunden, daß bei kalter Anode (~ 20° C) sehr hohe Sperrspannungen erzielt werden konnten (über 50 kV). Dagegen sank die Sperrspannung stark mit steigender Anodentemperatur.

Ein weiterer Versuch[1]) zeigte folgendes: Wird in einem Hg-Dampfgleichrichter mit bestimmter Sperrspannung die Dampfdichte *vor der Anode* durch eine schwenkbare Hg-Dampfdüse erhöht (vgl. Fig. 9), so tritt unfehlbar Rückzündung ein. Noch drastischer kam dies beim Versuch Fig. 8 zum Ausdruck. An der Innenwand der Sperranode befanden sich einige Luftbläschen (L). Wenn durch Klopfen an die Glaswand die Luftbläschen an die Oberfläche gebracht wurden, so trat jedesmal gerade an der Stelle

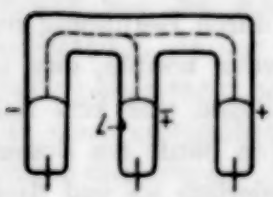


Fig. 8.

Fig. 9.

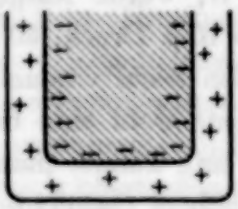


Fig. 10.

wo diese die Oberfläche verließen, eine Bogenzündung auf. Diese Beobachtungen lassen sich nun so erklären: In der negativen Periode der Anode (Sperrzeit) wirkt diese als Sonde, die aus dem benachbarten elektrischen Bogen positive Ionen zieht, damit eine positive Raumladung um sich bildet (Fig. 10), so daß das Feld nach außen abgeschirmt ist und der Ionenstrom also hauptsächlich durch Diffusion begrenzt ist. Die ganze Sperrspannung sitzt dann in dieser kleinen Raumladeschicht. Da die Ionen in diesem Falle (infolge der kleinen Dichte) einfach geladen sind, werden sie nur hie und da trotz der hohen durchlaufenen Spannung ein Elektron auslösen[2]) und der Vorgang kommt nicht zum Kippen. Sobald aber aus irgendeinem Grunde, z. B. Gasausbruch, die Dampfdichte *gerade in dieser Raumladeschicht* erhöht wird, nimmt dadurch die Stoßionisierungswahrscheinlichkeit derart zu, daß der Strom lawinenartig anwächst (dieser Vorgang entspricht

[1]) E. Kobel, Elektrot. ZS. **53**, 881, 1932.
[2]) F. Lüdi, ZS. f. Phys. **76**, 319, 1932.

ganz dem Paschenschen Gesetz bei der Zündung einer Glimmentladung; wir befinden uns bei normaler Sperrwirkung auf dem linken Ast, wo die geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit von der zu kleinen Stoßzahl herrührt). Weil die Stromdichte stark ansteigt, bricht die Spannung zusammen, aber gleichzeitig nehmen die Mehrfachstöße zu, und das ist der Moment, wo die feste Basis an der Stromführung durch Elektronenauslösung im Sinne des vorigen Paragraphen teilnimmt. Bei Eisenanoden wird dann die nötige Gasdichte durch Verdampfen des Anodenmaterials infolge hoher Stromdichte geliefert. Da Kohle schwieriger verdampft und auch leichter zu entgasen ist, wird die bekannte Tatsache, daß Gleichrichter mit Graphitanoden im allgemeinen viel rückzündungsfester als solche mit Eisenanoden sind, leicht verständlich. Wichtig ist also, daß der Umschlag sich im Gas *vor* der sperrenden Anode vollzieht, wodurch die kleinen Umschlagszeiten verständlich sind. Es sei noch bemerkt, daß Überspannungen ebenfalls die Stoßionisierungswahrscheinlichkeit erhöhen, wodurch ebenfalls Bogenumschlag eintreten kann.

Die Wirkung der sogenannten Zündsubstanzen (Elektronen emittierende Verunreinigungen auf den sperrenden Anoden), wie sie von verschiedenen Autoren zur Erklärung der Rückzündungen herangezogen wird[1]), möchten wir dahin erklären, daß die Elektronenemission eine Vergrößerung der Stromdichte erlaubt (weil Neutralisierung der positiven Raumladung), wodurch wieder Anlaß zu Mehrfachionisation gegeben wird; aber Voraussetzung ist auch hier genügende Dampfdichte in unmittelbarer Nähe der rückzündenden Anode. Das beweist auch wieder ein schöner Versuch von Kobel[2]). In einem Hg-Dampfentladegefäß war eine sperrende Anode als elektronenemittierender Glühdraht ausgebildet; untersucht wurde die Bogenzündspannung bei verschiedenen Dampfdrucken bei kaltem und heißem Glühdraht. Obschon der Glühdraht in heißem Zustand 160 mA emittierte, war die Rückzündungsspannung bei gleicher Dampfdichte gleich wie bei kaltem Draht (10 kV), was darauf hinweist, daß nur die Dampfdichte in unmittelbarer Nähe des Drahtes maßgebend ist.

Beobachtungen und Experimente ähnlichen Befundes könnten noch in großer Zahl angeführt werden, doch da sie ebenfalls nur qualitativen Charakter haben, möge dies genügen. Bemerkt sei nur noch, daß bei anderer Gelegenheit Experimente an Glühkathoden, die Verfasser aus-

---

[1]) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Phys. ZS. **26**, 10, 1925; ferner I. v. Issendorf, M. Schenkel, R. Seeliger, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9**, 73, 1930.

[2]) E. Kobel, Bulletin Schweiz. Elektrot. Ver. Nr. 14, S. 344, 1932.

führte, zu besprechen sein werden, die ebenfalls obige Vorstellungen zu bestätigen scheinen, was um so interessanter ist, als dabei ganz andere Strom- und Spannungsverhältnisse vorliegen, als beim Umschlag von einer gewöhnlichen Glimmentladung in eine Bogenentladung.

Anmerkung. Nach Beendigung dieses Berichtes nahm ich Kenntnis von einer Arbeit von M. Ruhnke, Ann. d. Phys. (5) **14**, 881, 1932. Dieser fand bei der Untersuchung elektrischer Ströme von Wolframglühkathoden in Gasen und Dämpfen von Atmosphärendruck, daß die Entladung in Quecksilberdampf Neigung zum Übergang in selbständige Form (Glimmentladung, Bogen) hat, während dies bei Wasserstoff auch bei hohen Spannungen kaum der Fall ist. Diesen Befund kann man wohl als eine besondere Stütze unserer Theorie ansehen, da ja dem Wasserstoffatom im Gegensatz zum Quecksilberatom nur ein Elektron entrissen werden kann, seine potentielle Energie also nur 15,5 Volt beträgt. Weil andererseits eine schwer verdampfbare Wolframkathode verwendet wurde, so ist die schwache Neigung zum Bogenumschlag begreiflich.

Bemerkung zu unserer Arbeit: „Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Cu-Mn-Legierungen“ [1]).

Von **S. Valentiner** und **G. Becker** in Clausthal.

(Eingegangen am 26. April 1933.)

Herr E. Vogt, Marburg, hatte die Liebenswürdigkeit, uns auf eine Unstimmigkeit in der oben genannten Arbeit zwischen der im Text, S. 747, von uns angegebenen Berechnungsweise der Magnetonenzahl und den von uns in der Tabelle 3 mitgeteilten N'-Werten aufmerksam zu machen. Sie ist durch eine bei der Korrektur vorgenommene Änderung im Text entstanden. Die unter N' aufgenommenen, aus unseren Beobachtungen gewonnenen Zahlen sind richtig gerechnet (jedoch muß es heißen in Zeile 4: 21,2 statt 23,2, und in Zeile 8: 12,0 statt 12,6). Im Text sind aber folgende Berichtigungen vorzunehmen; es ist zu setzen:

Zeile 13 v. u. „A_m“ statt „Mn-Atomgewicht“.
„ 12 v. u. „Mn“ statt „Mn-Atomen“.
„ 11 v. u. „24,0“ statt „22,4“.
„ 9 und 7 v. u. „Suszeptibilität“ statt „Atomsuszeptibilität“.

Ferner wurde versehentlich bei der Berechnung der N'-Werte aus den Beobachtungen von Néel an dessen bereits von ihm korrigierten χ-Werten die Korrektion wegen des Diamagnetismus des Cu noch einmal angebracht. Daher sind diese N'-Werte zu hoch und zu ersetzen durch: 18,0, 25,7, 26,1, 25,0, 24,0.

In Ergänzung unserer Mitteilungen über unser Meßverfahren sei bei dieser Gelegenheit übrigens noch betont, daß zur Feststellung etwaigen ferromagnetischen Verhaltens (ferromagnetischer Verunreinigungen) χ stets bei mindestens vier verschiedenen Feldstärken bestimmt wurde; eine Abhängigkeit von der Feldstärke konnte bei keiner der in der Arbeit behandelten Legierungen nachgewiesen werden.

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, April 1933.

---

[1]) ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933.

Nachtrag zu unserer Mitteilung: Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern[1]).

Von **P. H. Brodersen** und **O. Zeising** in Erlangen.

(Eingegangen am 14. April 1933.)

Nach Erscheinen unserer Mitteilung wurden wir von Prof. Siegbahn freundlicherweise auf eine Arbeit von S. Fagerberg[2]) aufmerksam gemacht, die uns bisher leider entgangen war. In dieser Arbeit macht S. Fagerberg zum Nachweis des Zusammenhanges der Struktur der Wellenfront, die von einem Beugungsgitter ausgeht, mit dem Auftreten von Geistern, den auch von uns angestellten Versuch, die Geister einer Linie sukzessive abzublenden und die Wirkung auf die Wellenfront zu beobachten. Fagerberg erklärt die Struktur der Wellenfront als Interferenzerscheinung des Lichtes, das von den Geistern und der Hauptlinie ausgeht, während wir umgekehrt die Geisterintensitäten mit der Struktur der Wellenfront in Zusammenhang bringen. Formal laufen diese beiden Erklärungen natürlich auf das Gleiche hinaus, es ist aber nach der Fagerbergschen ohne Zusatzannahmen nicht einzusehen, warum die Struktur der Wellenfront bei verschiedenen Abständen vom Gitter mit schwankender Schärfe auftritt, ja stellenweise sogar verschwindet.

---

[1]) P. H. Brodersen u. O. Zeising, ZS. f. Phys. **81**, 3, 1933.
[2]) S. Fagerberg, Phil. Mag. (7) **5**, 204, 1928.

Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Siegbahn über „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer".

Von **H. Seemann** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 18. Februar 1933.)

Die Bemerkungen von Herrn Siegbahn[1]) zu meiner Arbeit über Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer[2]) sind gegenstandslos. Von dem bekannten Meßverfahren mit Teilkreisablesung, das er entgegenhält, ist in meiner Arbeit nicht die Rede, sondern ausschließlich von trigonometrischen Winkelberechnungen. Die freie Wahl der Meßverfahren, die man mit den von mir aufgezählten Spektrographenkonstruktionen ausführen kann, ist unbestritten. Wegen der im Schlußabsatz aufgeworfenen Autorenfrage verweise ich auf die bekannte Darstellung im kleinen Leitfaden der praktischen Physik von Kohlrausch-Krüger.

---

[1]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **80**, 413, 1933.
[2]) H. Seemann, ebenda **79**, 661, 1932.

Autorenregister.

Alichanow, A. I. und Arzimowič, L. A. Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. S. 489.

Arrhenius, Sven s. Kuhn, Heinrich.

Arzimowič, L. A. s. Alichanow, A. I.

Aten, A. H. W. jr. s. Ornstein, L. S.

Becker, G. s. Valentiner, S.

Benndorf, H. Über einen Plattenkondensator mit negativer Kapazität. S. 397.

Betz, Hans. Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5- und Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. S. 644.

Blackman, M. s. Born, M.

Blaton, J. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien". S. 684.

Born, M. und Blackman, M. Über die Feinstruktur der Reststrahlen. S. 551.

Brodersen, P. H. und Zeising, O. Nachtrag zu unserer Mitteilung: Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern. S. 834.

Brown, Weldon G. Intensitätsveränderungen in einigen Fluoreszenzserien von Natrium. S. 768.

— und Pringsheim, Peter. Über die Erregung von Resonanzserien in Na-Dampf durch Einstrahlung der *D*-Linien. S. 584.

Buss, G. Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. I. Apparatur und Absorption einiger Lösungsmittel und organischer Farbstoffe. S. 445.

Cabrera, B. und Fahlenbrach, H. Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I. S. 759.

Deutschbein, O. s. Tomaschek, R.

Didlaukis, M. Über die Energieverteilung diffundierender langsamer Elektronen. S. 709.

Dierkesmann, A. s. Szivessy, G.

Eichmann, O. Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. II. Absorption einiger organischer Flüssigkeiten unterhalb 2,7 μ. S. 461.

Elzin, J. A. Das Nachleuchten des Stickstoffs als Methode zur Kontrolle der Reinheit des zur Füllung der Glühlampen verwandten Gases. S. 620.

Engers, E. M. van und Kramers, H. A. Zur Anwendung der Methode der Phasenintegrale auf das Wasserstoffmolekülion. S. 328.

Fahlenbrach, H. s. Cabrera, B.

Fermi, E. und Segrè, E. Zur Theorie der Hyperfeinstruktur. S. 729.

Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns. III. S. 404.

Grassmann, Peter. Zum Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen. S. 765.

— Über die Breite der Ramanlinie des Benzols bei 992 cm^{-1}. S. 767.

Gupta, Sisirendu. Beitrag zur Operatorentheorie der Diracschen Wellengleichung. S. 408.

Haft, Guntram. Lichtausbeutemessungen im Natriumspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 73.

Harmsen, Herbert. Versuche zur Isotopentrennung nach dem von G. Hertz angegebenen Verfahren. S. 589.

Heitler, W. Bemerkung über die Linienform bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 146.

Hellmann, H. Zur Quantenmechanik der chemischen Valenz. S. 192.

Hippauf, Ernst. Untersuchungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrische Überschlagsfestigkeit von Isolatoren. S. 803.

Jehle, Herbert. Zur Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzes. S. 785.

Jensen, Hans. Zur relativistischen Behandlung des Fermiatoms. S. 794.

Joffé, Anna und Joffé, A. Über den Photoeffekt in Cupritkristallen. S. 754.

—, A. s. Joffé, Anna.

Johannesson, J. s. Lau, E.

Johansson, Tryggve. Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer. S. 507.

Just, Gerhard. Die Durchschlagfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. S. 119.

Kersten, M. Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. II. S. 723.

Klemm, Wilhelm. Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide. S. 529.

Kluge, W. und Rupp, E. Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen. S. 568.

Kramers, H. A. s. Engers, E. M. van.

Kuhn, Heinrich und Arrhenius, Sven. Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege. S. 716.

Lau, E. und Johannesson, J. Die optischen Eigenschaften photographischer Schichten. S. 37.

Lauer, F. J. Spektroskopische Vorgänge in Explosionszonen von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. S. 179.

Lüdi, F. Über den Mechanismus der Elektronenauslösung im Kathodenfleck einer Bogenentladung. S. 815.

Lukanow, H. und Schütze, W. Ein Massenspektrograph nach der Parabelmethode mit großer Linienschärfe. S. 610.

Majorana, Ettore. Über die Kerntheorie. S. 137.

Meibom, R. v. und Rupp, E. Elektronenbeugung in weiten Winkeln. S. 690.

Møller, Chr. Zur Theorie des Austauschproblems und des Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen. S. 559.

Müller, Carl. Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. S. 1.

Münster, Cl. s. Szivessy, G.

Neugebauer, Th. Zur Theorie des Kerreffektes zweiatomiger Molekeln. S. 660.

Obinata, J. und Schmid, E. Über die Dehnung von Zinnkristallen. S. 224.

Ornstein, L. S., Went, J. J. und Aten jr., A. H. W. Abhängigkeit der Intensität der Ramanstreustrahlung von der anregenden Frequenz bei Quarz. S. 750.

Orowan, E. Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit. S. 235.

Pringsheim, Peter s. Brown, Weldon G.

Regler, F. Magnetismus und Kristallgitterstörungen. Röntgenographische Untersuchungen an α-Eisen. S. 337.

Rogowski, W. Zur Theorie der Glimmentladung. S. 473.

Rossi, Bruno. Über die Eigenschaften der durchdringenden Korpuskularstrahlung im Meeresniveau. S. 151.

Rudolph, W. Experimentelle Untersuchung von Gittergeistern. S. 372.

Rupp, E. s. Kluge, W.

— s. Meibom, R. v.

Rusterholz, Alexander A. Anomale Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer. S. 538.

Sauerwald, F. und Sossinka, H.-G. Über Sprödigkeit, Plastizität und die Gleitelemente des α-Eisens. S. 634.

Scherzer, O. Zur Theorie der Gaskonzentration von Elektronenstrahlen. S. 697.

Schmid, E. s. Obinata, J.

Schüler, H. und Westmeyer, H. Zum Isotopenverschiebungseffekt. S. 685.

Schütze, W. s. Lukanow, H.

Schulze, Alfred. Die Magnetostriktion. III. S. 674.

Seemann, H. Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Siegbahn über „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer". S. 835.

Segrè, E. s. Fermi, E.

Sexl, Theodor. Zur wellenmechanischen Herleitung der Rutherfordformel. S. 650.

Slevogt, Hermann. Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot. S. 92.

Sossinka, H.-G. s. Sauerwald, F.

Spies, Susanne M. Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Isolatoren im polarisierten Licht. S. 355.

Szivessy, A., Dierkesmann, A. und Münster, Cl. Über die photographische Messung sehr schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. S. 279.

Tisza, L. Zur Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle. S. 48.

Tomaschek, R. und Deutschbein, O. Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand. I. Fremdstoffphosphore. S. 309.

Tschulanovski, W. Die Feinstruktur des metastabilen $^2D s_{/2}$, $s_{/2}$-Terms des Stickstoffatoms. S. 134.

Valentiner, S. und Becker, G. Bemerkung zu unserer Arbeit: „Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Cu–Mn-Legierungen". S. 833.

Veldkamp, J. Einfluß des Gittertypus und der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. II. S. 776.

Went, J. J. s. Ornstein, L. S.

Wessel, W. Über den Elektronenspin und die Theorie des Neutrons. S. 415.

Westmeyer, H. s. Schüler, H.

Zaycoff, Raschco. Über die Beziehungen zwischen Feld und Materie. S. 267.

Zeising, O. s. Brodersen, P. H.